

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

BAND 43

MIT 106 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1939 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 43.

Heft 1.

Ausgegeben im Mai 1939.

Seite

<i>D. Grafe, K. Clusius und A. Krüis</i> , Messung und statistische Berechnung des Gleichgewichts $D_2 + H_2S \rightleftharpoons H_2 + D_2S$. (Mit 5 Figuren im Text) . . .	1
<i>K. L. Wolf</i> , Über Radius, Wirkung und Beweglichkeit der polaren OH-Gruppe in Alkoholen	20
<i>G. V. Schulz</i> , Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. V. Der Einfluß verschiedener Reaktionsarten auf die Polymolekularität. (Mit 5 Figuren im Text)	25
<i>G. V. Schulz und A. Dinglinger</i> , Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VI. Die Verteilung der Molekulargewichte in Polymerisaten von Polystyrol. (Mit 4 Figuren im Text)	47
<i>Th. Förster</i> , Die gegenseitige Beeinflussung der Valenzen im Kohlenstoffatom. (Mit 5 Figuren im Text)	58
<i>Klaus Clusius und Karl Weigand</i> , Nachtrag zu unserer Arbeit: Über den Dampfdruck des Xenons und über eine Beziehung von LENNARD-JONES, sowie die Konstanz des Verhältnisses T_e/T_k bei den Edelgasen	78

Heft 2.

Ausgegeben im Mai 1939.

<i>Heinz Kiessig</i> , Untersuchungen über die Gitterstruktur der natürlichen Cellulose. (Mit 9 Figuren im Text)	79
<i>Erich Schröer</i> , Über die Darstellung der Zähigkeiten von binären Gasgemischen durch die gaskinetische Mischungsformel. (Mit 2 Figuren im Text) . . .	103
<i>L. Kahovec</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 100: Borsäure-Ester. (Mit 1 Figur im Text)	109
<i>Ernst Kordes</i> , Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. II. Mitteilung. (Mit 6 Figuren im Text)	119

Heft 3.

Ausgegeben im Juni 1939.

<i>H. Constantin Blanck</i> , Zur Thermochemie von Paraffinen und aliphatischen Alkoholen	153
<i>Ernst Kordes</i> , Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. III. Mitteilung: Binäre und pseudobinäre Gläser ohne nennenswerte Packungseffekte. (Mit 5 Figuren im Text)	173
<i>W. Bacher und J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 101: Jodderivate $X \cdot CH_2 \cdot J$. (Mit 1 Figur im Text)	191
<i>I. Teltow</i> , Die Absorptionsspektren des Permanganat-, Chromat-, Vanadat- und Manganations in Kristallen. (Mit 6 Figuren im Text)	198
<i>Ernst Kordes</i> , Ionenradien und periodisches System. (Mit 1 Figur im Text) 213	

Heft 4.

Ausgegeben im Juli 1939.

<i>Paul Günther, Kurt Holm und Hugo Strunz</i> , Die Struktur des festen Fluorwasserstoffes. (Mit 4 Figuren im Text)	229
<i>H. Dunken</i> , Vorlesungs- und Praktikumsversuche über Grenzflächenlösungen .	240
<i>I. Sakurada und S. Lee</i> , Dielektrische Untersuchungen an Lösungen von Fadenmolekülen	245

	Seite
<i>H. Harms</i> , Über die Energieverhältnisse der <i>OH—OH</i> -Bindung. (Mit 2 Figuren im Text)	257
<i>G. Kortüm</i> , Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. II. Die Lichtabsorption aliphatischer Nitroverbindungen und Oxime. (Mit 5 Figuren im Text)	271
<i>E. Sauter</i> , Über makromolekulare Verbindungen. 216. Mitteilung: Zur Gitterbestimmung des Kautschuks	292
<i>E. Sauter</i> , Über Beziehungen zwischen den Gittern der nativen und der Hydratcellulose. 217. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. (Mit 8 Figuren im Text)	294

Heft 5.

Ausgegeben im Juli 1939.

<i>Hiroši Sobue, Heinz Kiessig und Kurt Hess</i> , Das System Cellulose—Natriumhydroxyd—Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur. (Mit 9 Figuren im Text)	309
<i>Hiroši Sobue</i> , Zur Frage der Faserperiode von Natroncellulose I. (Mit 2 Figuren im Text)	329
<i>J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 103: Stickstoffkörper. XIII: Carbaminsäureester. (Mit 1 Figur im Text)	333
<i>A. W. Reitz und J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 104: Stickstoffkörper. XIV. Säureamide, Harnstoff, Guanidinhydrochlorid. (Mit 3 Figuren im Text)	336
<i>K. W. F. Kohlrusch und R. Seka</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 105: Stickstoffkörper. XV. Alkylierte Säureamide. (Mit 2 Figuren im Text)	355
<i>L. Kahovec</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 106: Stickstoffkörper. XVI: Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminen (I. Mitteilung). (Mit 2 Figuren im Text)	364
<i>J. Teltow</i> , Das linienhafte Absorptionsspektrum des Bichromations bei 20° K. (Mit 4 Figuren im Text)	375
Berichtigung	384

Heft 6.

Ausgegeben im August 1939.

<i>G. V. Schulz, A. Dinglinger und E. Husemann</i> , Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VII. Die thermische Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln. (Mit 8 Figuren im Text)	385
<i>Klaus Schäfer</i> , Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins. I. Gruppentheoretische Berechnung	409
<i>G. Kortüm</i> , Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. III. Die Lichtabsorption der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, ihrer Ester und Salze. (Mit 2 Figuren im Text)	418
<i>Karl Cohen und Harold C. Urey</i> , Bemerkung zu einer Arbeit von K. SCHÄER über die thermischen Eigenschaften von Ortho- und Parawasserstoff und Ortho- und Paradeuterium	432
<i>Karl Fredenhagen und Werner Schulze</i> , Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. II. Die Bedeutung der partiellen molaren Größen in der Theorie der Lösungen. (Mit 3 Figuren im Text)	439
<i>Tom. F. W. Barth</i> , Die Kristallstruktur der Druckmodifikation des Salpeters. (Mit 1 Figur im Text)	448
Autorenregister von Band 43	451

Messung und statistische Berechnung des Gleichgewichts $D_2 + H_2S \rightleftharpoons H_2 + D_2S^{1)}$.

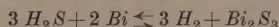
Von

D. Grafe, K. Clusius und A. Kruis.

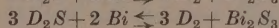
(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 2. 39.)

A. Aufgabenstellung. Ein chemisches isotopes Gleichgewicht von obiger Form läßt sich indirekt aus zwei heterogenen Reaktionen des Typs



und



ableiten. Die theoretische Berechnung kann ausschließlich auf Grund bandenspektroskopischer Werte durchgeführt werden.

B. Die Versuchsanordnung besteht aus einem Ofen mit automatischer Temperaturregelung, dem Reaktionsrohr und einer Analysenapparatur, in der die Zusammensetzung des H_2S-H_2 -Gemisches aus Druckmessungen und durch Auskondensieren des Schwefelwasserstoffes ermittelt wird.

C. Durch Aufnahme von Abbaukurven kann die Gleichgewichtskonstante der obigen Teilreaktionen und schließlich die des angestrebten Gleichgewichts experimentell erhalten werden.

$t^\circ C$	350°	400°	450°	500°	550°	600°
$K_{\text{gem.}} = \frac{[D_2][H_2S]}{[H_2][D_2S]}$	0·85 ₅	0·88 ₉	0·91 ₉	0·94 ₃	0·96 ₃	0·97 ₃

D. Statistische Berechnung. Die Unterlagen zur statistischen Berechnung des Gleichgewichts sind zwar noch unzureichend; immerhin läßt sich aus den vorhandenen Daten eine Wärmetönung von $\Delta E_0 = 800 \pm 80$ cal berechnen, während experimentell 885 ± 45 cal gefunden wurden. Es wird nachdrücklich auf die Bedeutung der Anharmonizitätskorrektur für eine exakte Gleichgewichtsberechnung hingewiesen.

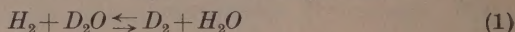
A. Aufgabenstellung.

Seit der Entdeckung des schweren Wasserstoffes ist eine große Anzahl „isotoper Gleichgewichte“ gemessen und theoretisch berechnet worden. So scheint es beinahe überflüssig zu sein, in dieser Richtung noch weitere Bemühungen anzustellen. In Wirklichkeit ist aber in manchen der veröffentlichten Untersuchungen die Fehlerspanne so beträchtlich, daß wenig mehr als die richtige Größenordnung für die Gleichgewichtskonstante festgestellt worden ist. Freilich unterliegt es keinem Zweifel, daß die moderne Statistik die Gleichgewichts-

¹⁾ D 19.

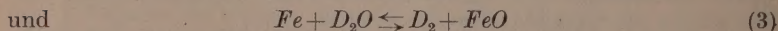
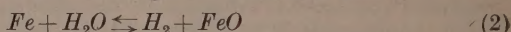
konstante richtig liefert. Gerade dieser Umstand erlaubt es indessen, die für die Berechnung zugrunde gelegten Molekülkonstanten durch eine genaue Gleichgewichtsmessung zu prüfen und als ein Versuch in dieser Richtung mag auch die vorliegende Arbeit angesehen werden.

Es war ursprünglich beabsichtigt, das Gleichgewicht



zu untersuchen. Ein derartiges Gleichgewicht ist einer unmittelbaren Messung allerdings nicht zugänglich, da bei der Gleichgewichtseinstellung stets die Mischmoleküle HD und HDO auftreten würden. Es war aber von vornherein beabsichtigt, störende Nebenreaktionen ganz auszuschließen, auch wenn sie an sich durch rechnerische Korrekturen zu erfassen gewesen wären.

Prinzipiell läßt sich dieses Gleichgewicht auf indirektem Wege messen. Man kann etwa die heterogenen Teilreaktionen



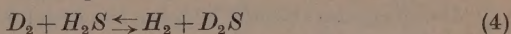
untersuchen, wobei dann in bekannter Weise die Gleichgewichtskonstante K_1 des homogenen Gleichgewichts sich als Quotient K_3/K_2 aus den Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen ergibt. Bei den Vorversuchen trat aber die hauptsächliche Schwierigkeit dieser Arbeitsweise bald zutage.

Schon die Durchsicht der Literatur zeigte, daß die Reduktionsgleichgewichte der Eisenoxyde trotz der von verschiedenen Beobachtern aufgewandten Mühe nicht sicher bekannt sind. Als Ursache der Schwankungen dürfte unter anderem die mangelnde Definiertheit des Bodenkörpers in Frage kommen. Bei den Vorversuchen konnte man immer wieder feststellen, daß Sinterungs- und Diffusionserscheinungen in der festen Phase die Gleichgewichtseinstellung lange hinausschoben, so daß die Erreichung eines Endzustandes auch nach wochenlanger Versuchsdauer nicht sicher war. Es sei daher hier auf die Wiedergabe dieses Versuchsmateriales ganz verzichtet.

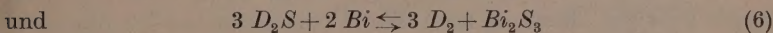
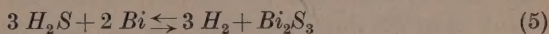
Eine ähnliche Schwierigkeit tritt bei elektrochemischen Versuchen auf, wenn etwa die Lösungselektrode aus einem festen Metall besteht; das gemessene Potential ist dann von der Vorgeschichte des Metalles abhängig. Diese Unsicherheit wird bei den Normalelementen dadurch beseitigt, daß als Elektrodenmaterial

flüssige Metallkombinationen benutzt werden. Wir konnten hoffen, daß die Wahl eines flüssigen Bodenkörpers die Einstellung des heterogenen Gleichgewichts erleichtern würde. In der Tat wurden so alle Schwierigkeiten überwunden.

Allerdings verzichteten wir auf die Untersuchung des Wasser-Wasserstoffgleichgewichtes und zogen, worüber im folgenden berichtet wird, das Studium des Gleichgewichts



zunächst vor, da für dieses besonders günstige Teilreaktionen in den Umsetzungen



vorzuliegen schienen. Es ergibt sich dann

$$K_4 = \frac{K_5}{K_6} = \frac{[D_2][H_2S]}{[H_2][D_2S]}. \quad (7)$$

Einen wesentlichen Vorteil bietet der Umstand, daß die Gleichgewichtskonstanten K_5 und K_6 günstig liegen und sich recht genau messen lassen; für den uns interessierenden Zweck wäre nämlich ein Gleichgewicht, das weit nach links oder rechts verschoben ist, unbrauchbar, da dann ein kleiner Analysenfehler den K -Wert stark beeinflußt.

Das Gleichgewicht (5) ist gelegentlich von JELLINECK und ZAKOWSKY¹⁾ und später von SCHENCK und PARDUN²⁾ untersucht worden. Im Temperaturgebiet von 300° bis 600° ist der Bodenkörper zweiphasig und besteht aus kristallisiertem Bi_2S_3 und einer Schmelze von Bi , die an Bi_2S_3 gesättigt ist. Bei vorgegebenem Druck und gegebener Temperatur ist die Zusammensetzung des Gases in weiten Grenzen unabhängig vom Mischungsverhältnis von Wismut zu Schwefel.

Bevor auf die Beschreibung der Meßanordnung eingegangen wird, sei noch eine Arbeit von SCHMAHL und KNEPPER³⁾ erwähnt, die den Thermodiffusionseffekt des Gemisches H_2S-H_2 im SCHENCKschen Institut untersuchten. Sie stellten fest, daß bei einer Temperatur von 400° das Maximum der Entmischung bei 40% H_2S liegt, wenn der kalte und heiße Teil des Reaktionsraumes gleich groß gewählt waren. Die Gleichgewichtskonstanten können durch diese oft

¹⁾ K. JELLINECK und J. ZAKOWSKY, Z. anorg. allg. Chem. **142** (1925) 7.

²⁾ R. SCHENCK und H. PARDUN, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 212.

³⁾ N. G. SCHMAHL und W. KNEPPER, Z. Elektrochem. **42** (1936) 681.

übersehene Fehlerquelle ganz verfälscht werden, und es wurde bei der vorliegenden Arbeit streng darauf geachtet, den kalten Teil des Reaktionsraumes möglichst klein zu halten, wodurch der Einfluß der Thermodiffusion praktisch völlig unterdrückt wurde.

B. Versuchsanordnung.

a) Der elektrische Ofen.

Den Kern des Ofens O bildeten zwei Stahlrohre von 25 bzw. 35 mm lichter Weite (Wandstärke 3 mm); sie wurden an den Enden gasdicht und konzentrisch verschweißt, so daß ein Volumen von etwa 46 cm^3 zwischen ihnen frei blieb (Fig. 1). Das innere Rohr war etwas länger gehalten, damit es nach dem Überschieben zweier passender Porzellanrohrenden gut gehalten werden konnte. Das Volumen diente als Gasthermometer und war mittels einer hart eingelöteten Stahlkapillare an den linken Teil des Glasmanometers M_2 angeschlossen. Der Gasraum außerhalb des Ofens mußte natürlich möglichst klein gehalten werden, weil sich sonst etwaige Schwankungen der Zimmertemperatur störend bemerkbar machten. Als Füllgas erwies sich Argon von 900 mm Druck am geeignetsten. Das äußere Stahlrohr war durch eine dünne Lage Asbestpapier isoliert und mit einer Heizwicklung aus $Cr-Ni$ -Band versehen.

Fiel die Temperatur im Ofen, so sank auch der Druck der Gasfüllung und das Quecksilber des Manometers M_2 berührte den Kontakt K_m , wodurch das Gitter einer Verstärkerröhre negativ aufgeladen wurde. Der von der Röhre R (RE-304) gesteuerte Anodenstrom schaltete dann über zwei elektrische Relais J_1, J_2 einen Parallelwiderstand zu dem äußeren Ballastwiderstand zu, so daß die Heizstromstärke anstieg. Da an der Kontaktstelle praktisch kein Strom floß, blieb sie auch in monatelangem Betrieb sauber. Die Temperaturverteilung im Ofen ist aus der Kurve über demselben in Fig. 1 ersichtlich. In der Mitte des Ofens war ein Bereich konstanter Temperatur von 5 cm Länge vorhanden, dem die Größe des Schiffchens mit dem Bodenkörper angeglichen wurde.

Die Temperaturmessung im Reaktionsraum geschah mittels eines $Pt/Pt-Rh$ -Thermoelementes Th , dessen Thermospannung an einem Millivoltmeter von Hartmann & Braun auf $\pm 1^\circ$ genau abgelesen wurde. Zur Eichung des Instrumentes wurden die Erstarrungspunkte der Metalle Cadmium, Zink, Antimon und Silber unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen verwendet. Der Cadmium- und der

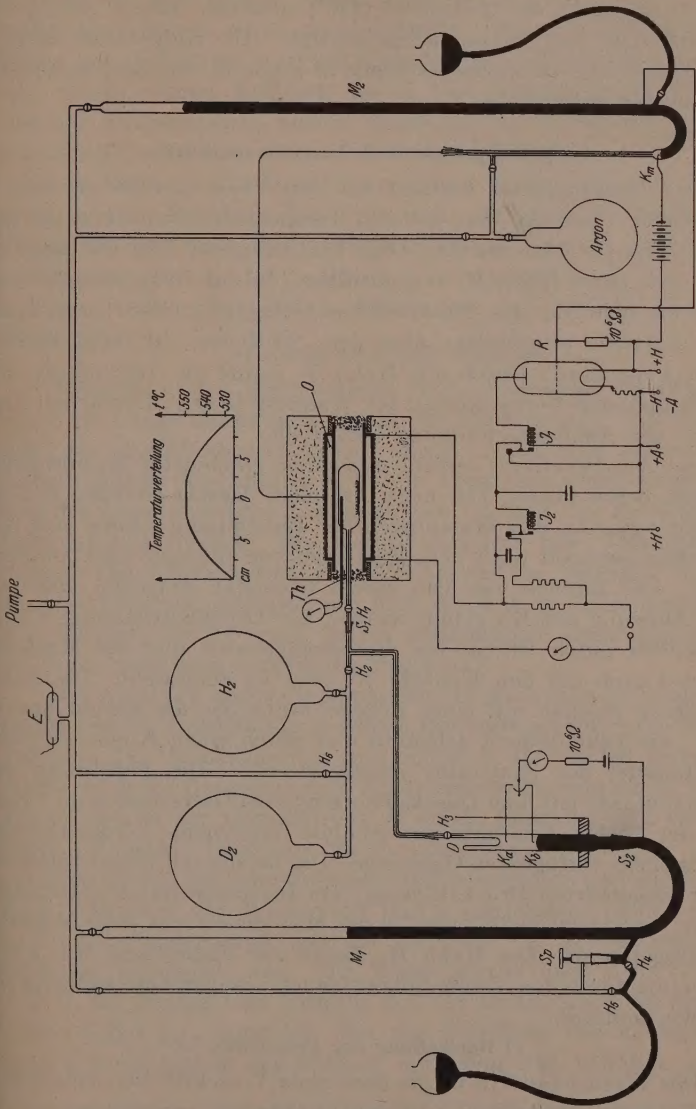


Fig. 1. Anordnung zur Messung des Reduktionsgleichgewichts von Wismutsulfid.

Zinkpunkt (321° bzw. 419°) stimmten gut überein, während beim Erstarrungspunkt des Antimons (630°) und des Silbers (961°) das Instrument 6° bzw. 8° zu niedrig anzeigte. Die Kaltlötstelle befand sich stets in Eis, die warme Lötstelle in einem in den Reaktionsraum eingeführten Schutzrohr.

b) Reaktionsrohr und Analysenapparatur.

Das Reaktionsrohr bestand bei den Versuchen bis zu 500°C aus Jenaer Glas, bei den höheren Temperaturen wurde eines aus Quarz benutzt. Der aus dem Ofen herausragende Teil war kapillar und durch einen Hahn H_1 verschließbar. In das Reaktionsrohr war das Schutzrohr für das Thermoelement eingeschmolzen, so daß die heiße Lötstelle unmittelbar über dem Schiffchen mit dem Bodenkörper Platz fand. Durch den Hahn H_1 wurde die Verbindung mit der Pumpe, den Vorratskolben für Wasserstoff bzw. Deuterium und endlich der Analysenanordnung hergestellt.

Der Analysenteil bestand aus einem Manometer M_1 und einer Bürette, deren oberer Teil nach Art eines DEWAR-Gefäßes D ausgebildet war. An den Wandungen der Einstülpung konnte sich der Schwefelwasserstoff nach dem Eingießen von flüssiger Luft kondensieren. Die Bürette war von einem Glasgefäß umgeben, das vor jeder Ablesung mit Eis gefüllt wurde. Zur Druckbestimmung wurde Quecksilber durch Öffnen von H_4 hereingelassen und der Meniscus zunächst grob auf den Kontakt K_a oder K_b eingestellt. Die Feineinstellung geschah mit einer Regelschraube Sp , die sowohl quecksilber- wie vakuumdicht arbeitete und durch einen Konus in einen Schliffmantel der Apparatur eingesetzt war. Die Berührung der Platinkontakte mit dem Quecksilber zeigte ein Galvanoskop an. Welcher der beiden Kontakte zur Analyse verwendet wurde, richtete sich nach der verfügbaren Gasmenge. Um bei der mit einem Kathetometer ausgeführten Druckablesung vom Barometerstand unabhängig zu sein, wurde der linke Schenkel des Manometers vor jeder Messung neu ausgepumpt. Der Hahn H_5 diente zur Entfernung von Luftblasen, die durch den Verbindungsschlauch aus dem Quecksilbergefaß kommen konnten.

c) Darstellung der Präparate.

Das Wismutsulfid wurde nach einer Vorschrift von JELLINECK und ZAKOWSKY dargestellt. Aus einer salzsauen Lösung von reinem Bi_2O_3 wurde das Sulfid mit Schwefelwasserstoff gefällt, erst mit salz-

saurem, dann mit heißem Wasser gut gewaschen und im CO_2 -Strom langsam auf 300° erhitzt. Nach dieser Behandlung erwies sich das Sulfid aber immer noch als chlorhaltig. Durch dreistündiges Erhitzen im H_2S -Strom auf 200° wurde die Cl -Reaktion schwächer, und durch weiteres Erhitzen des so vorbereiteten und erneut zerriebenen Präparates in kleinen Portionen im H_2S -Strom auf 500° erhielt man schließlich ein reines, chlorfreies Bi_2S_3 .

Der leichte Wasserstoff war reiner Elektrolytwasserstoff aus einer Bombe. Er wurde durch ein Rohr mit erhitztem Platinasbest und anschließend zur Entfernung der letzten Fremdgasspuren durch Aktivkohle geleitet, die in flüssiger Luft gekühlt war. Das Deuterium stellten wir durch Elektrolyse von schwerem Wasser (99.6%) her¹⁾.

d) Ausführung einer Messung.

Etwa 0.5 g des Bodenkörpers Bi_2S_3 wurden in ein Schiffchen von 5 cm Länge eingewogen und in das Reaktionsrohr hineingeschoben, das darauf abgeschmolzen wurde. Nach dem Ansetzen des Rohres mittels des Schliffes S_1 an die Apparatur wurde ausgepumpt und der angeheizte Ofen übergeschoben. Sobald das Entladerohr E Hochvakuum anzeigte, ließ man Wasserstoff bzw. Deuterium Zutreten. Die Einstellzeiten des Gleichgewichtes betrugen bei 300° etwa 40 Stunden, während bei 600° schon 8 Stunden ausreichten. Ein Versuch bei 200° und festem Bodenkörper ergab jedoch nach 14 Tagen noch kein endgültiges Ergebnis.

Zur Analyse wurde die Apparatur auf Hochvakuum ausgepumpt und zuerst die Nullstellung der beiden Kontakte geprüft. Anschließend ließ man das Quecksilber bis zum Schliff S_2 ab, um bei Bedarf eine möglichst große Gasmenge dem Reaktionsrohr entnehmen zu können. Darauf wurde der Gesamtdruck P durch Einstellen auf einen der beiden Kontakte bestimmt, durch Eingießen von flüssiger Luft in die Einstülpung der Schwefelwasserstoff ausgefroren und anschließend nach 5 Minuten der Wasserstoff durch vorsichtiges Öffnen von H_3 so langsam abgepumpt, daß ein Mitreißen der kondensierten Kriställchen unmöglich war. Mit Watte wurde nach dem Schließen von H_3 die flüssige Luft entfernt und der Partialdruck des Schwefelwasserstoffes p_{H_2S} ermittelt. Bei der jeweiligen Druckablesung befand sich das Gas in der Bürette, wie schon oben erwähnt, auf Eis-

¹⁾ Siehe dazu L. POPP und K. CLUSSIUS, Z. physik. Chem. (B), erscheint demnächst.

temperatur. Am Ende jeder Analyse wurde zur Kontrolle nochmals die Nullstellung bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante ergab sich dann aus

$$\frac{p_{H_2S}}{P - p_{H_2S}} = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} = K_5. \quad (8)$$

Das Analysenverfahren bewährte sich ausgezeichnet. Bei einigen Blindversuchen wurde ein H_2S-H_2 -Gemisch bekannter Zusammensetzung in die Bürette gefüllt; die Analyse dieses Gemisches ergab stets die richtigen Werte. Das Volumen von Hahn H_3 bis K_{II} betrug $\sim 12 \text{ cm}^3$, bis $K_b \sim 9 \text{ cm}^3$. Bei Meßdrücken von 50 bis 300 mm entsprachen diese Räume einer Gasmenge von 0.8 bis 4.7 cm^3 bei K_{II} , von 0.6 bis 3.5 cm^3 bei K_b , so daß zu einer Analyse nur wenig Gas notwendig war.

C. Ergebnisse und Fehlerbetrachtung.

Eine typische Abbaukurve mit D_2 zeigt die Fig. 2, bei der als Abszisse die Zusammensetzung des Bodenkörpers und als Ordinate die Zusammensetzung der Gasphase aufgetragen ist. Man erkennt,

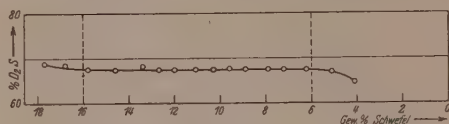


Fig. 2. Abbaukurve von Bi_2S_3 mit D_2 bei 453°C .

daß letztere bei einem Schwefelgehalt des Bodenkörpers von 16 bis 6%, konstant ist. Bei höheren Schwefelgehalten des Bodenkörpers macht sich eine Abweichung nach höheren D_2S -Gehalten bemerkbar, die damit zusammenhängen mag, daß der Bodenkörper noch nicht aus einer Lösung von Sulfid in flüssigem Wismut, sondern eher aus einer festen Lösung von Bi in festem Bi_2S_3 besteht. Entsprechend müssen die Abweichungen nach kleineren D_2S -Werten in der Gasphase bei kleinem Schwefelgehalt des Bodenkörpers auf eine ungenügende Sättigung der flüssigen Schmelze mit Bi_2S_3 zurückgeführt werden. Für die Auswertung wurde daher nur der horizontale Teil der Abbaukurven herangezogen.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse für die beiden Teilreaktionen zusammengestellt. Bei den eingeklammerten Werten handelt es sich meist um solche, bei denen der Bodenkörper die eben besprochenen Mängel hinsichtlich seiner Zusammensetzung zeigte. In einigen wenigen Fällen wurde eine Unregelmäßigkeit der Temperatureinstellung festgestellt und die Analyse zwar ausgeführt, aber verworfen. Dazu kommt bei den niedrigen Temperaturen der er-

Tabelle 1.

Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $3 H_2S + 2 Bi \rightleftharpoons Bi_2S_3 + 3 H_2$.

Ver- such	Einstellzeit in Std.	Aufgegebene Menge in mm	P_{gesamt}	p_{H_2S}	% H_2S	K_5
1	44	225	166'40	65'70	39'48	0'65 ₂
2	70	215	152'35	63'50	41'68	(0'71 ₄)
3	45	210	154'75	62'20	40'19	0'67 ₂
4	23	195	137'25	50'40	36'72	(0'58 ₀)
5a	48	155	49'25	20'85	42'33	(0'73 ₄)
5b	48	—	83'00	33'20	40'00	0'66 ₆
6a	23	175	47'90	17'00	35'49	(0'56 ₈)
6b	24	—	99'35	39'05	39'30	0'64 ₇
6c	23	—	33'87	13'87	40'95	0'69 ₃
7	46	155	53'30	21'25	39'96	0'66 ₅
Temperatur 327°			$K_5 = 0'66_5 \pm 0'00_2$.			
1	91	380	252'30	111'05	44'01	0'78 ₆
2a	22	315	87'00	37'60	43'21	0'76 ₁
2b	24	—	141'60	64'45	45'68	(0'83 ₅)
3	47	260	171'95	75'15	43'70	0'77 ₆
4a	48	310	71'90	31'90	44'36	0'79 ₇
4b	24	—	148'75	65'15	43'79	0'76 ₁
Temperatur 341°			$K_5 = 0'77_6 \pm 0'00_2$.			
1a	72	172	48'15	27'40	56'90	(1'32 ₀)
1b	23	—	90'11	50'80	56'39	1'29 ₂
2a	23	150	39'50	22'20	56'20	1'28 ₃
2b	23	—	74'85	41'90	55'97	1'27 ₁
3a	46	160	77'25	43'50	56'31	1'28 ₈
3b	77	—	88'95	50'05	56'26	1'28 ₆
Temperatur 394°			$K_5 = 1'28_4 \pm 0'00_1$.			
1	18	410	278'60	186'60	66'97	(2'02 ₈)
2	22	350	239'20	159'00	66'47	1'98 ₀
3	22	415	282'82	187'67	66'37	1'97 ₂
4	28	320	220'15	146'05	66'34	1'97 ₀
5	20	415	278'75	184'60	66'22	1'96 ₀
6	21	325	224'10	148'80	66'39	1'97 ₆
7	23	250	167'20	110'90	66'32	1'96 ₉
8	22	395	269'05	177'95	66'14	1'95 ₃
9	22	250	175'20	115'75	66'06	1'94 ₇
10	24	250	170'30	112'85	66'22	1'96 ₄
Temperatur 452°			$K_5 = 1'96_5 \pm 0'00_1$.			
1	22	380	236'15	176'30	74'65	2'94 ₅
2	21	390	234'25	174'65	74'55	2'93 ₀
3	24	390	232'20	172'75	74'39	2'90 ₆
4	23	390	231'70	173'25	74'77	2'96 ₄
5	46	385	229'10	170'60	74'46	2'91 ₆
6	23	408	241'95	180'25	74'49	2'92 ₁
7	22	405	239'75	178'15	74'30	(2'89 ₂)
8	18	400	238'75	177'15	74'19	(2'87 ₅)
Temperatur 502°			$K_5 = 2'93_0 \pm 0'00_8$.			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Ver- such	Einstellzeit in Std.	Aufgegebene Menge in mm	P_{gesamt}	p_{H_2S}	% H_2S	K_5
4	22	193	283'55	211'40	74'76	2'97 ₃
5	25	405	237'40	178'14	76'96	2'99 ₅
6	19	285	165'00	123'77	74'99	2'99 ₈
7	22	405	237'12	177'25	74'71	2'95 ₃
8	22	505	241'35	180'80	74'87	2'98 ₀
9	22	400	237'42	176'78	74'40	(2'99 ₈)
10	22	430	254'27	188'37	74'02	(2'85 ₀)
11	22	429	253'72	187'32	73'78	(2'81 ₄)
Temperatur 506°			$K_5 = 2'97_9 \pm 0'00_2$			
1	22	380	212'96	160'56	75'36	3'06 ₀
2	19	540	319'18	240'28	75'24	3'05 ₀
3	26	410	242'59	182'83	75'31	3'05 ₀
Temperatur 509°			$K_5 = 3'05_5 \pm 0'00$			
1	23	80	134'80	109'30	81'08	4'28 ₆
2	43	300	181'65	147'40	81'14	4'30 ₈
3	23	290	183'20	148'20	80'89	4'23 ₄
4	22	340	214'70	173'70	80'90	4'23 ₆
5	45	300	188'45	152'40	80'87	4'22 ₂
6	22	290	182'30	147'10	80'69	4'17 ₈
7	46	305	191'20	154'30	80'70	4'18 ₁
8	24	250	156'70	126'15	81'78	4'19 ₄
Temperatur 562°			$K_5 = 4'23_0 \pm 0'01_5$			
1	24	—	119'70	102'80	85'88	(6'08 ₂)
2	24	245	99'80	85'10	85'27	5'78 ₆
3	23	300	113'50	96'30	84'84	5'59 ₈
4	9	170	79'45	67'55	85'05	5'67 ₇
5	12	200	96'10	81'20	84'49	5'44 ₀
6	10	235	100'00	84'50	84'50	5'45 ₁
Temperatur 595°			$K_5 = 5'59_3 \pm 0'21$			

Tabelle 2.

Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $3 D_2S + 2 Bi \rightleftharpoons Bi_2S_3 + 3 D_2$.

Ver- such	Einstellzeit in Std.	Aufgegebene Menge in mm	P_{gesamt}	p_{D_2S}	% D_2S	K_6
1	43	155	116'47	48'22	41'40	(0'70 ₀)
2a	24	155	36'20	16'35	45'16	(0'82 ₄)
2b	21	—	75'40	36'55	48'47	0'94 ₁
3	72	165	108'15	53'30	49'28	0'97 ₁
4a	24	175	48'62	21'67	44'57	(0'80 ₄)
4b	22	—	78'20	38'25	48'91	0'95 ₇
5	48	170	111'93	54'81	48'96	0'95 ₀
6	68	172	111'30	54'75	49'19	0'96 ₈
Temperatur 349°			$K_6 = 0'95_8 \pm 0'00_1$			

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Ver- such	Einstellzeit in Std.	Aufgegebene Menge in mm	P_{gesamt}	p_{D_2S}	% D_2S	K_6
1a	42	390	120'80	70'45	58'31	(1'39 ₉)
1b	24	—	35'00	20'75	59'28	1'45 ₆
2a	23	145	52'20	30'35	58'14	(1'38 ₉)
2b	72	—	54'10	31'80	58'78	1'42 ₀
3a	72	190	51'72	30'52	59'01	1'43 ₉
3b	24	—	80'10	46'59	58'61	1'41 ₆
4a	46	185	60'95	35'35	57'99	(1'38 ₁)
4b	23	—	72'80	42'70	58'65	1'41 ₈
Temperatur 390°			$K_6 = 1'43_1 \pm 0'00_2$.			
1	20	492	327'83	225'95	68'92	(2'21 ₇)
2	22	488	325'15	223'03	68'59	(2'18 ₃)
3	28	479	315'05	213'23	67'68	2'09 ₄
4	43	580	393'75	266'30	67'47	2'09 ₁
5	24	552	368'10	252'35	68'55	(2'18 ₀)
6	21	525	350'45	236'80	67'57	2'08 ₃
7	21	335	223'15	150'73	67'55	2'08 ₂
8	22	320	214'20	144'75	67'57	2'08 ₄
9	21	410	274'50	185'50	67'57	2'08 ₄
10	24	310	209'45	141'75	67'67	2'09 ₃
11	21	307	205'37	138'77	67'57	2'08 ₃
12	23	306	203'55	137'45	67'52	2'07 ₉
13	22	424	282'75	190'95	67'53	2'08 ₀
14	23	300	197'65	133'60	67'59	2'08 ₅
15	22	405	274'95	185'85	67'59	2'08 ₅
16	22	407	270'55	181'55	67'08	(2'03 ₈)
17	23	400	266'15	172'35	64'78	(1'83 ₇)
Temperatur 453°			$K_6 = 2'08_4 \pm 0'00$.			
1	17	429	273'60	205'65	75'09	3'03 ₇
2	22	550	292'00	219'60	75'20	3'03 ₃
3	23	525	326'77	246'22	75'34	3'05 ₆
4	22	565	351'00	264'05	75'20	3'03 ₆
5	18	513	309'37	232'85	75'25	3'04 ₁
6	10	505	288'35	216'85	75'20	3'03 ₂
7	16	498	321'75	240'20	74'65	(2'94 ₅)
8	10	524	340'47	252'77	74'24	(2'88 ₂)
9	10	510	333'77	246'47	73'84	(2'82 ₃)
Temperatur 506°			$K_6 = 3'04_1 \pm 0'00_1$.			
1	22	320	175'20	142'00	81'05	4'27 ₇
2	18	305	172'85	140'10	81'05	4'27 ₇
3	24	300	169'50	137'70	81'23	4'33 ₀
4	26	310	175'37	142'47	81'23	4'33 ₀
5	24	320	179'60	145'55	81'04	4'27 ₄
6	18	305	171'90	139'05	80'89	4'23 ₂
7	20	300	166'95	135'20	80'98	4'25 ₈
8	20	310	175'05	141'40	80'77	4'20 ₂
9	18	305	175'50	141'80	80'79	4'20 ₇
10	23	310	174'35	141'25	81'01	4'26 ₇
11	24	310	174'00	140'20	80'57	(4'14 ₇)
Temperatur 557°			$K_6 = 4'26_6 \pm 0'01_3$.			

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Ver- such	Einstellzeit in Std.	Aufgegebene Menge in mm	P_{gesamt}	p_{D_2S}	% D_2S	K_6
1	18	105	92'15	78'60	85'29	(5'80 ₀)
2	10	110	52'90	45'50	86'01	(6'14 ₈)
3	13	190	93'20	79'90	85'72	(6'00 ₇)
4	23	210	103'90	89'80	86'42	6'36 ₈
5	9	210	103'95	90'35	86'91	6'64 ₈
6	12	220	109'50	94'80	86'57	6'44 ₈
7	9	235	113'90	98'50	86'47	6'39 ₈
8	14	230	110'10	95'55	86'78	6'56 ₇
9	21	255	108'90	94'05	86'36	6'33 ₈

Temperatur 607° $K_6 = 6'45_8 \pm 0'16$.

schwerende Umstand, daß sich das Gleichgewicht bisweilen noch nicht eingestellt hatte. In diesen Fällen wurden daher von derselben Gasfüllung mehrere Kontrollanalysen gemacht, indem von der aufgegebenen Gasmenge zunächst nur ein kleiner Teil dem Reaktionsrohr entnommen und die Analyse später wiederholt wurde. In den Tabellen sind diese zu einer Füllung gehörenden Kontrollanalysen mit a, b und c bezeichnet. Die Fig. 3 und 4 zeigen die Ergebnisse in graphischer Darstellung, wobei $\log K$ gegen $1/T$ aufgetragen ist.

In Fig. 3 sind auch die SCHENCKschen Werte mit eingetragen, die gegen unsere Ergebnisse eine systematische Abweichung zeigen. Nach dem Kurvenbild konnte man vermuten, daß diese Unstimmigkeit durch Thermodiffusion bedingt ist. Herr Prof. SCHENCK teilte uns auf eine Anfrage hin freundlichst mit, daß bei seinen alten Untersuchungen dieses Phänomen noch nicht berücksichtigt werden konnte und daß die Werte daher einer entsprechenden Korrektur bedürften. Bei unserem Reaktionsrohr betrug das Verhältnis von kaltem zu heißem Teil etwa 1:100. Sind der kalte und heiße Teil des Reaktionsrohres gleich groß, so erhält man nach der bereits erwähnten Arbeit von SCHMAHL und KNEPPER eine maximale Entmischung von 6'3% an Schwefelwasserstoff. Für ein Reaktionsrohr 1:100 ergibt sich also eine Abweichung von 0'06%, die im Hinblick auf die bei den Messungen erreichbare Fehlergrenze stets vernachlässigt werden kann.

In den Tabellen 1 und 2 ist für jeden K -Wert der aus dem horizontalen Stück der Abbaukurve folgende mittlere Fehler des Mittelwertes angegeben. Von 330° bis 500° C ist das Ergebnis sehr befriedigend, denn der mittlere Fehler liegt in der Größenordnung von $\pm 0'00_2$ Einheiten des K -Wertes und bei 400° C würde eine Temperaturschwankung von $\pm 0'2^\circ$ diese Unstimmigkeit bereits erklären. Bei 550° beträgt der mittlere Fehler $\pm 0'01_4$ Einheiten und entspricht einer Temperaturschwankung von $\pm 0'4^\circ$, was eben noch im Bereich des Möglichen liegt. Auffälligerweise wird aber der mittlere

Fehler bei 600° etwa zehnmal so groß, und es ist sicher, daß diese Abweichung auf keinem Zufall beruht, denn sie ist für die H - und D -Messungen etwa dieselbe. Die Temperaturkonstanz war bei 600° keineswegs schlechter als etwa 50° tiefer, so daß diese Fehlerquelle ausscheidet. Bis zu einem gewissen Grade ist wegen des relativ hohen H_2S -Gehaltes mit einer verminderten Meßgenauigkeit zu rechnen. Wahrscheinlich spielt aber noch ein Geschwindigkeitseinfluß eine Rolle,

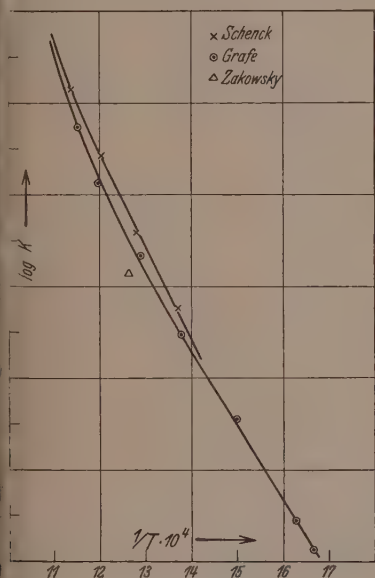


Fig. 3. Reduktionsgleichgewicht von Bi_2S_3 mit H_2 .

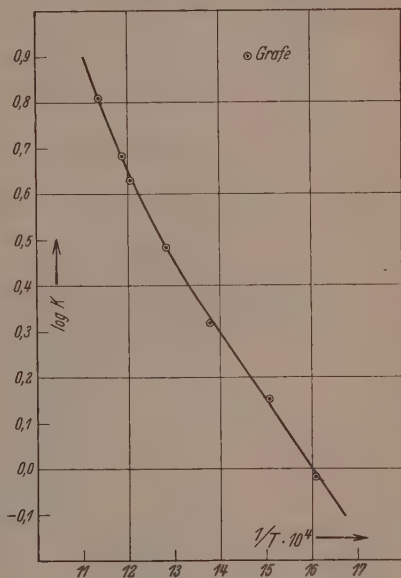


Fig. 4. Reduktionsgleichgewicht von Bi_2S_3 mit D_2 .

der mit der bei diesen Temperaturen beginnenden Dissoziation der Schwefelwasserstoffe zusammenhängt. Jedenfalls hatte eine Ausdehnung der Versuche über $600^\circ C$ keinen Zweck.

Aus den in Fig. 3 und 4 wiedergegebenen Kurven ergibt sich eine mittlere Wärmetönung von 7.6 kcal für die Reaktion mit leichtem und eine solche von 6.8 kcal für die mit schwerem Wasserstoff bei $400^\circ C$. Eine exakte Berechnung ist noch nicht möglich, da die Molwärme des Wismutsulfids nicht genügend genau bekannt ist.

Die Abweichung der Meßpunkte von den durchgelegten Kurven entspricht höchstens einem $\Delta \log K$ von $\pm 0.01_5$. Es wurden den

Kurven von 50° zu 50° die K -Werte entnommen und aus ihnen die Gleichgewichtskonstanten K_4 der homogenen Reaktion ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 vereinigt und in Fig. 5 graphisch als stark ausgezogene Kurve aufgetragen, wobei ein mittlerer Fehlerstreifen von $\Delta \log K = \pm 0.015$ durch enge Schraffur mit angegeben ist.

Tabelle 3. Gemessene und berechnete Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $D_2 + H_2S \rightleftharpoons H_2 + D_2S$.

$t^\circ \text{C}$	ΔE_0	350°	400°	450°	500°	550°	600°
K_4 gem.	—	0.85 ₅	0.88 ₉	0.91 ₉	0.94 ₃	0.96 ₃	0.97 ₃
K_4 ber. ¹⁾	720	0.98 ₃	1.01 ₁	1.01 ₃	1.05 ₁	1.06 ₆	1.07 ₆
	800	0.92 ₂	0.95 ₂	0.97 ₇	0.99 ₈	1.01 ₅	1.02 ₉
	880	0.86 ₃	0.89 ₇	0.92 ₄	0.94 ₇	0.96 ₇	0.98 ₂

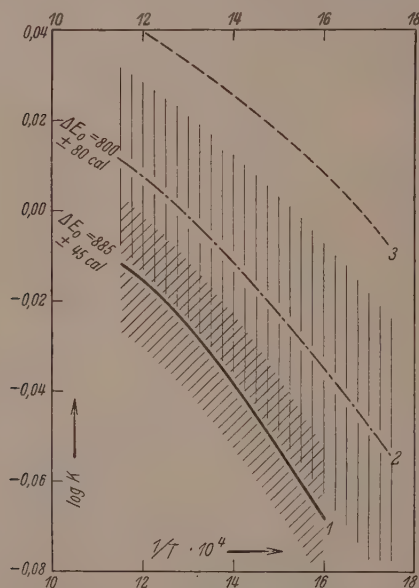


Fig. 5. Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $D_2 + H_2S \rightleftharpoons H_2 + D_2S$. Die Breite der Schraffur gibt den Fehlerstreifen an. Kurve 1 gemessen; Kurve 2 mit Berücksichtigung der Anharmonizitätskorrektur berechnet; Kurve 3 von JONES und SHERMAN berechnet.

Es sei noch hervorgehoben, daß ein der Aufmerksamkeit etwa entgangener, systematischer Fehler, der aber jedenfalls nur gering-

¹⁾ Über die Berechnung siehe Abschnitt D.

fällig sein könnte, für die heterogenen Reaktionen gleich groß sein und in derselben Richtung liegen müßte; für das homogene Gleichgewicht würde er infolge der Quotientenbildung weitgehend herausfallen.

D. Berechnung des Gleichgewichts $D_2 + H_2S \rightleftharpoons H_2 + D_2S$ aus spektroskopischen Daten.

Die Berechnung kann nach folgender Formel der statistischen Mechanik erfolgen:

$$K_4 = \frac{[D_2][H_2S]}{[H_2][D_2S]} = \left(\frac{m_{D_2} \cdot m_{H_2S}}{m_{H_2} \cdot m_{D_2S}} \right)^{3/2} \cdot \frac{J_{D_2}}{J_{H_2}} \cdot \frac{(J_1 J_2 J_3)_{H_2S}^{1/2}}{(J_1 J_2 J_3)_{D_2S}^{1/2}} \cdot \left. \begin{aligned} & \cdot \frac{(1 - e^{-\Theta_{D_2}/T})}{(1 - e^{-\Theta_{H_2}/T})} \cdot \prod \frac{(1 - e^{-\Theta_{D_2S}/T})}{(1 - e^{-\Theta_{H_2S}/T})} \cdot e^{-\Delta E_0/RT} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Hierin bedeuten m die Massen, J die Trägheitsmomente, $\Theta = \frac{h \omega c}{k}$ die charakteristischen Temperaturen der Wellenzahlen ω im Grundzustande und ΔE_0 die Differenz der Nullpunktsenergien.

Beim D_2S fehlt die Kenntnis der Trägheitsmomente, die sich jedoch aus den von CROSS für H_2S ermittelten Werten berechnen lassen¹⁾.

Es gilt nämlich:

$$\frac{J_1(D_2S)}{J_1(H_2S)} = \frac{m_{(D)}}{m_{(H)}}; \quad (10)$$

$$\frac{J_2(D_2S)}{J_2(H_2S)} = \frac{m_{(S)} + 2 m_{(H)}}{m_{(S)} + 2 m_{(D)}} \cdot \frac{J_1(D_2S)}{J_1(H_2S)}; \quad (11)$$

$$\frac{J_3(D_2S)}{J_3(H_2S)} = \frac{m_{(S)} + 2 m_{(D)}}{m_{(S)} + 2 m_{(H)}} \cdot \frac{\sin^2 \alpha/2}{\sin^2 \alpha/2} \cdot \frac{J_2(D_2S)}{J_2(H_2S)}, \quad (12)$$

wobei α den Valenzwinkel bedeutet. Für diesen stehen heute drei Werte zur Auswahl. BAILY, THOMPSON und HALE geben 100° an²⁾, CROSS errechnet 92° und nach A. und H. NIELSEN soll er 85° betragen³⁾. Qualitativ darf man erwarten, daß der Valenzwinkel am Schwefel kleiner als der Wasserwinkel von 105° ist, denn die Polarisierbarkeit des Schwefels ist größer als die des Sauerstoffes. Zur Berechnung wurde daher der Wert von CROSS, also ein Winkel von 92° angesetzt, zumal die Ergebnisse dieses Autors auf der Analyse der Feinstruktur einer Bande beruhen und auf besondere Zuverlässig-

¹⁾ P. C. CROSS, Physic. Rev. **46** (1934) 536; **47** (1935) 7. ²⁾ C. R. BAILY, J. W. THOMPSON und J. B. HALE, J. chem. Physics **4** (1936) 625. ³⁾ A. und H. NIELSEN, J. chem. Physics **4** (1936) 229.

keit Anspruch erheben können. Es sei jedoch betont, daß das End-
ergebnis von der Wahl des Valenzwinkels kaum beeinflußt wird.
Folgende Werte wurden schließlich für die Trägheitsmomente benutzt:

	J_1	J_2	J_3
H_2S	2'66 ₇	3'07 ₆	5'84 ₅ · 10 ⁻⁴⁰ C.G.S.
D_2S	5'32 ₉	5'80 ₁	11'37 ₁ · 10 ⁻⁴⁰ C.G.S.

Die in der Literatur angegebenen ω -Werte differieren bei ver-
schiedenen Autoren etwas und sind in Tabelle 4 zusammengestellt.
Diese Schwankungen beeinflussen in der Zustandssumme das Er-
gebnis unmittelbar nur wenig, da dadurch höchstens in der dritten
Dezimale der K -Werte eine Unsicherheit auftritt.

Tabelle 4. ω -Werte der Schwefelwasserstoffe.

D_2S			H_2S			
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	
1906	898	1940	2615	1236	2632	BAILY, THOMPSON, HALE
—	934	2000	2615	1250	2685	A. und H. NIELSEN ¹⁾
—	—	—	2615	1236	2632	CARVIN ²⁾
—	—	—	2615	1290	2685	SPRAGUE, NIELSEN ³⁾
—	—	*	2620	1260	2620	CROSS.

Von entscheidendem Einfluß ist dagegen die genaue Kenntnis
der ω -Werte bei der Berechnung des Gliedes $e^{-J E_0 / R T}$. Für H_2
und D_2 lassen sich die Nullpunktsschwingungen samt den Anhar-
monizitätskorrekturen exakt angeben, da für die beiden Moleküle
die vollständige Bandenformel gut bekannt ist. Für H_2S und D_2S
ist dies jedoch wegen der Lückenhaftigkeit des experimentellen Mate-
rials noch nicht der Fall, denn von den neun nötigen Banden sind
beim H_2S erst acht und beim D_2S gar nur vier bekannt. BAILY,
THOMPSON und HALE haben folgende Bandenformeln für die beiden
Moleküle angegeben:

$$\left. \begin{aligned} \omega_{H_2S} = & 2719 (n_1 + 1/2) + 1294 (n_2 + 1/2) + 2749 (n_3 + 1/2) \\ & - 37 (n_1 + 1/2)^2 - 24 (n_2 + 1/2)^2 - 11 (n_3 + 1/2)^2 \\ & + 57 (n_1 + 1/2) (n_2 + 1/2) - 74 (n_2 + 1/2) (n_3 + 1/2) \\ & - 114 (n_1 + 1/2) (n_3 + 1/2) \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

¹⁾ A. und H. NIELSEN, J. chem. Physics 4 (1936) 229. ²⁾ F. D. CARVIN,
J. chem. Physics 5 (1937) 159. ³⁾ A. D. SPRAGUE und H. H. NIELSEN, J. chem.
Physics 5 (1937) 85.

$$\left. \begin{aligned} \omega_{D_2S} = & 1961 (n_1 + 1/2) + 929 (n_2 + 1/2) + 2003 (n_3 + 1/2) \\ & - 20 (n_1 + 1/2)^2 - 13 (n_2 + 1/2)^2 - 6 (n_3 + 1/2)^2 \\ & + 30 (n_1 + 1/2) (n_2 + 1/2) - 40 (n_2 + 1/2) (n_3 + 1/2) \\ & - 62 (n_1 + 1/2) (n_3 + 1/2) \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Im folgenden haben wir in Ermangelung genauerer Werte mit diesen Ausdrücken gerechnet, obwohl sie durchaus vorläufigen Charakter tragen. Die Unsicherheit der Formeln mag schätzungsweise für die Differenzen der ω -Werte einschließlich Anharmonizität immerhin 25 bis 30 cm^{-1} betragen, so daß die gesuchte Nullpunktsenergie-differenz mit einem wahrscheinlichen Fehler von etwa ± 80 cal behaftet ist.

Man erhält so folgende Zusammenstellung der Nullpunktsenergien E_0 der einzelnen Gase¹⁾:

H_2	D_2	H_2S	D_2S
6175 ₅	4386 ₆	9471	6880 cal,

aus denen ein ΔE_0 -Wert von 800 ± 80 cal für die Wärmetönung des untersuchten Gleichgewichts folgt, während experimentell 885 ± 45 cal gefunden worden sind. Leider fällt also die Fehlergrenze stark ins Gewicht, da sich der gesuchte Wert als Differenz großer Zahlen ergibt. Es ist sehr erwünscht, daß die ultraroten Ergebnisse für H_2S und D_2S verfeinert werden, damit die Differenz der Nullpunktsenergien mit größerer Genauigkeit festgelegt werden kann.

Berücksichtigt man die Anharmonizitätskorrektur beim H_2S und D_2S nicht, so ergibt sich ΔE_0 zu 682 cal, also zu einem um 118 cal zu kleinen Werte. Bei homologen Verbindungen ist der Anharmonizitätsbeitrag im allgemeinen um so größer, je kleiner die Bindungs-festigkeit ist. Die Bindungsenergie der $O-H$ -Bindung beträgt 109 kcal und die Differenz des Anharmonizitätsbeitrages für die Nullpunkts-energie bei dem Paar H_2O-D_2O 95 cal. Da die Energie der $S-H$ -Bindung nur etwa 85 kcal ausmacht, ist danach der oben angegebene Wert von 118 cal für den Unterschied der Anharmonizitätskorrektur von ganz plausibler Größenordnung.

In Fig. 5 sind die experimentellen und berechneten Ergebnisse eingetragen und durch Fehlerstreifen gekennzeichnet, die — wie man

¹⁾ H_2 und D_2 nach H. C. UREY und D. RITTENBERG, J. chem. Physics 1 (1933) 137.

sieht — sich überlappen. Ferner sind die berechneten Werte den experimentell gefundenen in Tabelle 3 gegenübergestellt.

Die oberste Kurve der Fig. 5 ist nach einer Arbeit von JONES und SHERMAN gezeichnet, die sich mit der Berechnung verschiedener $H-D$ -Gleichgewichte befaßt¹⁾. Die Verfasser vernachlässigten bei den dreiatomigen Molekülen jede Anharmonizitätskorrektur mit der Begründung, daß die Moleküle wesentlich größere Trägheitsmomente als H_2 und D_2 besäßen. Diese Schlußweise ist jedoch unzulässig, zumal sie überhaupt nicht das Wesen der Sache trifft. Denn es kommt auf den prozentualen Beitrag der Anharmonizität zur Gesamtdifferenz der Nullpunktsenergien an. Je kleiner diese Differenz ist, um so größer ist der Einfluß der Anharmonizität. Dementsprechend wird die von JONES und SHERMAN berechnete Kurve dem experimentellen Sachverhalt auch nicht gerecht. Es muß angenommen werden, daß alle von diesen Autoren berechneten Gleichgewichtskonstanten von Reaktionen mit dreiatomigen Molekülen, mehr oder weniger korrekturbedürftig sind. Z. B. kann man sich sofort überzeugen, daß die für die Reaktion



ermittelten Gleichgewichtskonstanten gegenüber den experimentellen und mit Berücksichtigung der Anharmonizität berechneten Werten viel zu klein sind.

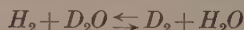
Tabelle 5.

Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $HD + H_2O \rightleftharpoons H_2 + HDO$.

	$T =$	298·1°	373·1° abs.
BONHOEFFER und RUMMEL ²⁾	gem.	3·1	—
FÖRSTER ³⁾	ber. (A)	3·68	—
A. und L. FARKAS ⁴⁾	gem.	3·8	2
JONES und SHERMAN ¹⁾	ber. (o. A)	2·37	1·97

(A) bedeutet mit Berücksichtigung der Anharmonizität, (o. A.) ohne Berücksichtigung der Anharmonizität.

Abschließend sei erwähnt, daß eine Messung des Gleichgewichts



¹⁾ T. JONES und A. SHERMAN, J. chem. Physics **5** (1937) 375. ²⁾ K. F. BONHOEFFER und K. W. RUMMEL, Z. Elektrochem. **40** (1934) 469. ³⁾ TH. FÖRSTER, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 1. ⁴⁾ A. und L. FARKAS, J. chem. Physics **2** (1934) 468.

nach dem bei dem System $Bi : H : S$ befolgten Verfahren durchaus Erfolg verspricht, wenn ein flüssiges Metall, etwa Wismut, als Bodenkörper gewählt wird. Wahrscheinlich dürfte aber eine genaue Untersuchung des „leichten“ und „schweren“ Wassergasgleichgewichts den gedachten Zweck noch besser erreichen lassen. Für die theoretische Berechnung wäre der Umstand günstig, daß die Bandenformeln für alle Reaktionsteilnehmer recht gut bekannt sind und daß die Wärmetönung etwa doppelt so groß ist als bei dem Schwefelwasserstoffgleichgewicht.

Herrn Oberwerksführer M. Steigelmann und Herrn Mechanikermeister E. Holz sind wir für ihre Hilfe beim technischen Teil der Untersuchung zu vielem Dank verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur: Herr Geheimrat SCHENCK teilte uns mit, daß neue Messungen an dem Gleichgewicht



die in seinem Institut von Herrn v. D. FORST ausgeführt worden sind, trotz der Verschiedenheit der analytischen Methodik und der sonstigen Apparatur mit unseren Zahlen so gut übereinstimmen, wie man es nur erwarten kann. Diese Ergebnisse werden in der Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie veröffentlicht werden.

München, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über Radius, Wirkung und Beweglichkeit der polaren *OH*-Gruppe in Alkoholen.

Von

K. L. Wolf.

(Eingegangen am 10. 3. 39.)

Es wird an Hand einiger Beispiele gezeigt, welche Besonderheiten bei der Auswertung dielektrischer Messungen an Alkoholen zu beachten sind. Ein derartiger Hinweis ist erforderlich, da falsche Anwendungen in der Literatur der letzten Jahre immer wieder vorkommen.

Unrichtige Voraussetzungen über den Ordnungszustand polarer Moleküle in Flüssigkeiten und mangelnde Klarheit über die Verteilung der Stellen elektrischer Unsymmetrie im Molekül geben — so einfach diese Dinge auch sind — immer wieder Veranlassung dazu, daß aus einfachen empirischen Befunden oder aus exakten Messungen (dem Fernerstehenden nicht ohne weiteres erkennbare) Fehlschlüsse gezogen werden. Da das zur Folge hat, daß nicht nur einzelne falsche Behauptungen sich für längere Zeit in der wissenschaftlichen Literatur festsetzen, sondern daß auch eine allgemeine Verwirrung in der Anwendung von an sich klaren und sauberen Vorstellungen und Begriffen deren richtige Anwendung in Mißkredit bringt, erscheint es mir richtig an Hand einiger in letzter Zeit veröffentlichter Untersuchungen beispielhaft auf die Art solcher Fehlschlüsse hinzuweisen.

In einer „vorläufigen Mitteilung“ kommen E. KEUTNER und G. POTAPENKO¹⁾ bei der Auswertung von Messungen der Absorption und Dispersion elektrischer Wellen in Alkoholen zu dem — wenn es stimmte, bemerkenswerten — Ergebnis, daß „die Radien des rotierenden Gebildes für vier Alkoholmoleküle“²⁾ untereinander gleich seien; dabei wird als „rotierendes Gebilde“ ausschließlich die gegenüber dem (in seiner Raumorientierung vom äußeren Feld kaum beeinflussen)

¹⁾ E. KEUTNER und G. POTAPENKO, Physik. Z. 40 (1939) 101. ²⁾ Gemeint sind die vier ersten Glieder der homologen Reihe, die mit Methanol beginnt. Etwas mehr Präzision in der Anwendung der deutschen Sprache könnte nicht schaden.

Molekülrest frei bewegliche OH-Gruppe bezeichnet, deren Radius $2\frac{1}{2}$ Å betragen soll. Dieses Resultat beruht auf zwei unsicheren bzw. fehlerhaften Voraussetzungen, deren eine die Assoziation der Alkohole in der unverdünnten Flüssigkeit, deren andere die Lokalisierung des permanenten Moments im Molekül betrifft. In Hinsicht auf die Assoziation, deren Einfluß bei der Auswertung der Meßergebnisse ausgeschaltet werden soll, verfahren KEUTNER und POTAPENKO so, daß sie aus dem Verhältnis der Orientierungspolarisation des Dampfes zu derjenigen der unverdünnten Flüssigkeit einen formalen Assoziationsfaktor bestimmen, durch dessen Berücksichtigung sie der Assoziation hinreichend Rechnung getragen zu haben glauben. Nun sind die Alkohole bekanntlich — ähnlich wie die Fettsäuren — stark und in einer spezifisch ausgeprägten Art assoziiert, die als eine Überlagerung der Bildung polarer und unpolarer Übermoleküle charakteristisch hervortritt, wenn man die Abhängigkeit der Orientierungspolarisation und der Mischungswärmen der in dipolfreien Stoffen zu lösenden Alkohole von der Konzentration betrachtet¹⁾. Die Alkohole erweisen sich damit als zugehörig zu einer Gruppe von assoziierenden Stoffen, welcher als Typus für eine andere Gruppe (mit überwiegend unpolarer Momentkompensation) die Ketone gegenübergestellt werden können²⁾. Bei den Ketonen kann man, wie ich das selbst im Anschluß an eine Überlegung DEBYES³⁾ an ausgedehntem Meßmaterial einmal versucht habe⁴⁾, unter der hier etwas grob vereinfachenden Vorstellung, daß die Assoziation in der Bildung unpolarer Übermoleküle bestehe und im Doppelmolekül jeweils ihr Ende finde, aus der Polarisation von N_L freien, d. h. dampfförmigen und aus der Polarisation von N_L in der Flüssigkeit gebundenen Molekülen einen Assoziationsgrad oder einen Assoziationsfaktor für die unverdünnte Dipolflüssigkeit allein aus der Kenntnis der Orientierungspolarisation von Dampf und unverdünnter Dipolflüssigkeit bestimmen. Ein derartiges Vorgehen hat hier, wo die Orientierungspolarisation des in dipol-

¹⁾ S. K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237.

²⁾ Die erste Art der Assoziation wurde insbesondere in unserem Laboratorium untersucht; siehe etwa K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58; CHR. HENNINGS, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 267; K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. **36** (1937) 237. Die andere Art der Assoziation wird wohl am besten von der von VAN ARKEL entwickelten Vorstellung (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **52** (1932) 719 und 733; Physik. Z. **35** (1934) 187) erfaßt.

³⁾ P. DEBYE, Handbuch der Radiologie. Bd. VI. Leipzig 1925. ⁴⁾ K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **2** (1928) 39.

freien Stoffen gelösten Dipolstoffes monoton mit wachsender Konzentration des letzteren abfällt, einen gewissen Sinn; dagegen hat das gleiche Verfahren bei den Alkoholen, bei denen die Orientierungspolarisation unter sonst gleichen Bedingungen in ihrer Konzentrationsabhängigkeit Maxima und Minima aufweist, jeden Sinn verloren, da hier das durch die Normalität der unverdünnten Dipolflüssigkeit bestimmte Verhältnis der beiden Extremwerte (für Dampf, d. h. kleinste und für unverdünnte Dipolflüssigkeit, d. h. größtmögliche Konzentration) nurmehr eine formale Bedeutung hat, wie am deutlichsten wird, wenn man die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation innerhalb einer homologen Reihe in der bei HENNINGS geübten Art¹⁾ vergleicht. KEUTNER und POTAPENKO lassen nun bei der Auswertung ihrer Versuchsergebnisse alle diese Gesichtspunkte außer acht, indem sie das bei den Ketonen unter Umständen zulässige Verfahren der Anwendung des in der oben beschriebenen Weise zu bestimmenden Assoziationsfaktors primitiv auf die Alkohole übertragen. Wie sehr sie damit ihre Untersuchung der sicheren Grundlage berauben, zeigt der Umstand, daß sie gerade die verdünnten Lösungen der Alkohole, bei denen doch die einfachsten Verhältnisse hinsichtlich der Assoziation bestehen, aus ihrer Betrachtung ausschließen müssen, da hier angeblich „neue, bisher noch nicht erfaßbare Assoziationseffekte“ auftreten; das gleiche zeigt vielleicht noch schärfer ihre aus den formal errechneten Assoziationsfaktoren abgeleitete, den Tatsachen widersprechende²⁾ Behauptung, nach der die höheren Glieder in der Reihe der aliphatischen Alkohole „unassoziiert“ sein sollen. Wenn dann aber auf solcher bereits unsicheren Grundlage aus der Tatsache, daß die einfachen aliphatischen Alkohole unabhängig von der Länge des Kohlenwasserstoffrestes das gleiche Dipolmoment haben, der Schluß gezogen wird, Träger des Dipolmomentes sei allein die OH-Gruppe, „während der Rest des Moleküls praktisch nichts dazu beiträgt“, und wenn daraus weiter abgeleitet wird, nur die OH-Gruppe spreche auf die orientierende Wirkung des äußeren Feldes an, so wird damit den von KEUTNER und POTAPENKO gezogenen Schlüssen völlig der Boden entzogen. Das Dipolmoment der OH-

¹⁾ CHR. HENNINGS, loc. cit., Fig. 5 auf S. 278. ²⁾ So zeigt z. B. Hexylalkohol nach Ausweis von Messungen der Mischungswärmen und der Molekulargewichte das gleiche Verhalten wie die niederen Glieder der homologen Reihe. Siehe hierzu K. L. WOLF, H. PAHLKE und K. WEHAGE, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 1 sowie E. STEURER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. 39 (1938) 101.

Gruppe setzt sich nämlich, wie seit langem bekannt ist¹⁾ und worüber auch STUART, auf den sich KEUTNER und POTAPENKO berufen, nicht im unklaren läßt²⁾, aus einer Reihe von Bindungsmomenten zusammen, von denen neben demjenigen der *OH*-Bindung das der *CO*-Bindung nicht zu vernachlässigen sein dürfte. Wenn dem aber so ist, müßte der von KEUTNER und POTAPENKO bestimmte „Radius des frei drehenden Gebildes“ auf die gegenüber dem Molekülrest bewegliche

—C—O
 \ *H*-Gruppe, nicht aber auf die *OH*-Gruppe bezogen werden. Unbeschadet der Frage, wie weit die von KEUTNER und POTAPENKO hinsichtlich der Assoziation gemachten Voraussetzungen das Ergebnis bereits verfälschen, wäre also nicht nur beim Glycerin, wo nach ähnlichem Verfahren völlig unhaltbare „Radien“ errechnet werden, sondern auch bei den Alkoholen die Bedeutung derartig errechneter Radien erneut zu erfragen³⁾.

Wenn nun bei der Einwirkung eines äußeren Feldes neben dem *OH*-Moment bei den Alkoholen das *CO*-Moment nicht übersehen werden darf, so muß andererseits dort, wo die Wechselwirkung der Alkoholmoleküle untereinander oder mit anderen Dipolmolekülen hervortritt, oft gerade die Wirkung der *OH*-Gruppe als allein bestimmend angesehen werden. In die Wechselwirkung zwischen molekularen Dipolen, die nicht nur die Assoziation sondern oft auch die Löslichkeit bedingt, geht nämlich neben der Größe der Momente deren gegenseitiger Abstand sehr empfindlich ein. Da nun aber der *OH*-Dipol sehr viel leichter zugänglich ist, d. h. sehr viel mehr an der Moleküloberfläche liegt, als der *CO*-Dipol, wird der erstere bei der Wechselwirkung der Alkoholmoleküle untereinander oft sehr viel stärker in Erscheinung treten können als der *CO*-Dipol. Dem entspricht es, daß die Alkohole stark assoziiert sind, während die Aldehyde, wo der *CH*-Dipol klein, der *CO*-Dipol tiefer in das Molekül eingebaut ist, wesentlich weniger ausgeprägt zur Assoziation neigen.

¹⁾ Siehe etwa in der zusammenfassenden Darstellung von K. L. WOLF und O. FUCHS in MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, Bd. IV, 3, Braunschweig 1933, oder in Bd. 6, I, B des Hand- und Jahrbuchs der chemischen Physik, Leipzig 1935. ²⁾ H. A. STUART, Molekülstruktur. Berlin 1934. S. 140f. ³⁾ Wenn bei den Alkoholen verschiedene Arten von Übermolekülen vorliegen, die sich in Moment und Größe unterscheiden, müßte entsprechend dem Auftreten verschiedener Relaxationszeiten mit einer komplexen Struktur der Absorption und Dispersion im Resonanzgebiet gerechnet werden. Anzeichen für das Auftreten mehrerer Relaxationszeiten liegen bereits vor.

Des weiteren können Alkohole mit ihrem *OH*-Dipol wesentlich stärker mit Wassermolekülen in Wechselwirkung treten als etwa die Chloralkyle mit tieferliegendem Dipol; daraus erklärt sich der Unterschied in der Wasserlöslichkeit. Wie Nichtbeachtung des besonderen Charakters des *OH*-Dipols Anlaß zu hier falschen Schlüssen gibt, zeigte sich ebenfalls wieder in allerletzter Zeit, als bei dem Versuch des Nachweises des Bestehens einer besonderen Wasserstoffbindung weder der Unterschied in dem Assoziationsbestreben von Alkohol und Aldehyd noch die verschiedene Wasserlöslichkeit von Alkoholen und Chloralkylen richtig gewertet wurden¹⁾.

Die Beispiele ließen sich vermehren; die oben angeführten mögen aber hinreichen, darzutun, daß bei dem Umgehen mit molekularen Dipolmomenten nicht allzu summarisch verfahren werden darf.

¹⁾ B. EISTERT, Mesomerie. Stuttgart 1938.

Kirchheimbolanden, im März 1939.

Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. V¹⁾.

Der Einfluß verschiedener Reaktionsarten auf die Polymolekularität²⁾.

Von

G. V. Schulz.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 3. 39.)

Bei der bisherigen Ableitung der Verteilungsfunktion von Polymerisaten wurde angenommen, daß das Wachstum jedes Kettenmoleküls durch einen Primärakt angeregt und durch einen Abbruchvorgang beendet wird. Diese Ableitung wird jetzt für folgende Varianten dieses einfachsten Mechanismus ergänzt:

1. Einheitliche Koppelung. Diese tritt dann auf, wenn die Moleküle aus mehreren Primärketten bestehen, derart, daß jedes in einem Polymerisat vorhandene Molekül den gleichen Koppelungsgrad hat. Die hierdurch entstehende Verteilung ist einheitlicher als die der Primärketten. In diese Kategorie gehören die Fälle, daß ein angeregtes Molekül nach zwei Seiten wächst, oder daß der Abbruch in der Kombination zweier wachsender Ketten besteht.

2. Statistische Koppelung. Diese tritt dann ein, wenn für jede wachsende Kette eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß sie sich vor ihrem Abbruch mit einer anderen vereinigt. Es entstehen dann Moleküle, die in statistischer Weise aus mehreren Primärketten zusammengesetzt sind. Die hierbei auftretende Verteilung ähnelt sehr stark der, die ohne Koppelung entsteht.

3. Polymerisationsgleichgewicht. Ein solches bildet sich aus, wenn sich bei der Polymerisation bereits die Gegenreaktion bemerkbar macht (Krackprozeß), was besonders bei höheren Polymerisationstemperaturen geschehen kann. Hierbei entsteht eine Verteilung, die formal identisch mit der von Polykondensationsprozessen ist, mit einer etwas anderen Bedeutung der Konstanten.

Es wird ein quantitatives Maß für die Uneinheitlichkeit vorgeschlagen und der Begriff des polymolekularen Stoffes genauer definiert (genetische Definition).

I. Fragestellung.

Stellt man durch Polymerisation oder Kondensation einen makromolekularen Stoff her, so erhält man mit den heute im Laboratorium zur Verfügung stehenden Mitteln kein einheitliches Produkt, sondern

¹⁾ Bisherige Mitteilungen über Kettenpolymerisationen: I: G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187; II: **36** (1937) 184. III: Angew. Chem. **50** (1937) 767. IV: Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246. (Im folgenden als loc. cit. I bis IV zitiert). ²⁾ Gleichzeitig 213. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 212. Mitteilung: H. STAUDINGER und I. JURISCH, Papierfabrikant **1939**, im Druck.

ein Gemisch Polymerhomologer¹⁾, das allerdings nicht regellos ist, sondern in dem eine bestimmte Verteilung der verschiedenen Polymerisationsgrade vorliegt. Ein solches Gemisch, das sich in definierter Weise aus Molekülen verschiedener Größe zusammensetzt, bezeichnen wir als polymolekularen Stoff²⁾. Zur Charakterisierung eines derartigen Stoffes hinsichtlich seines Molekulargewichtes sind zwei Größen notwendig, sein mittleres Molekulargewicht (bzw. sein mittlerer Polymerisationsgrad) und die in ihm vorliegende Verteilung der verschiedenen Molekulargewichte. Diese Verteilung wird durch eine Funktion zum Ausdruck gebracht, die sich berechnen läßt, wenn man den Reaktionsmechanismus kennt, und die durch Fraktionierungsversuche oder mit der Ultrazentrifuge experimentell ermittelt werden kann³⁾. Eine Kenntnis der Verteilungsfunktionen hochmolekularer Stoffe ist aus zwei Gründen von Bedeutung; einmal, weil von dieser Funktion sämtliche Eigenschaften eines Stoffes mehr oder weniger abhängen, andererseits, weil von ihr auf den bei seiner Entstehung wirksamen Reaktionsmechanismus möglich ist.

Die Funktionen, mit denen im folgenden gerechnet wird, und die in einer früheren Arbeit genauer auseinandergesetzt sind⁴⁾, seien noch einmal kurz zusammengestellt. Die Häufigkeitsverteilungsfunktion gibt an, wieviel Mole n_p vom Polymerisationsgrad P in einem Grundmol des polymolekularen Stoffes enthalten sind:

$$n_p = h(P). \quad (1)$$

Die Massenverteilungsfunktion gibt an, wieviel Gramm m_p vom Polymerisationsgrad P in 1 g des Stoffes enthalten sind. Sie geht aus (1) durch Multiplikation mit P hervor:

$$m_p = Ph(P). \quad (2)$$

Für viele Operationen ist es günstig, den Polymerisationsgrad als stetig veränderliche Größe aufzufassen. Die Häufigkeitsverteilungsfunktion gibt dann an, wieviel Mole dn mit einem Polymerisationsgrad zwischen P und $P + dP$ in einem Grundmol vorhanden sind:

$$dn = h(P)dP \quad (3)$$

entsprechend ist dann

$$dm = Ph(P)dP. \quad (4)$$

Setzen wir $dP = 1$, so geht dn in n_p bzw. dm in m_p über, und aus den Gleichungen (3) und (4) entstehen die Gleichungen (1) und (2). Das ist korrekt, so lange $1 \ll P$ ist, was bei den hier interessierenden Problemen fast immer mit guter Näherung der Fall ist.

¹⁾ H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3022. Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. S. 7. ²⁾ G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **44** (1938) 102. Vgl. auch Abschnitt V dieser Arbeit. ³⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. R. SIGNER und H. GROSS, Helv. chim. Acta **17** (1934) 726.

⁴⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27.

Die Molzahl n aller in 1 Grundmol enthaltenen Moleküle ist:

$$n = \int_{P=0}^{P=\infty} h(P) dP. \quad (5)$$

Der mittlere Polymerisationsgrad (der mit dem osmotisch gemessenen übereinstimmt) ist durch die Gleichung

$$\bar{P} = \frac{1}{n} = \frac{1}{\int_0^{\infty} h(P) dP} \quad (6)$$

gegeben.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde die Verteilungsfunktion von Polymerisaten auf Grund der Vorstellung abgeleitet, daß der Polymerisationsvorgang eine Kettenreaktion²⁾ ist, die sich aus drei Teilvorgängen zusammensetzt: Primärakt, Kettenwachstum und Kettenabbruch. Im Primärakt gerät ein monomeres Molekül in einen angeregten Zustand³⁾, der es dazu befähigt, ein weiteres Molekül unter Aufrechterhaltung des Anregungszustandes anzulagern. Es findet dann fortlaufend eine weitere Anlagerung statt (Kettenwachstum), bis durch eine neue Reaktion (Kettenabbruch) der angeregte, wahrscheinlich radikalartige Zustand aufgehoben wird (Kettenabbruch). Bisher wurden Kettenlängen bis zu etwa 10000 Gliedern beobachtet⁴⁾.

Nimmt man an, daß ein angeregtes Molekül nur nach einer Seite weiterwächst, daß also zur Beendigung des Kettenwachstums nur ein Abbruchvorgang notwendig ist, so erhält man für die Häufigkeitsverteilung

$$n_P = \ln^2 \alpha \cdot \alpha^P \quad (7)$$

und für die Massenverteilung

$$m_P = P \ln^2 \alpha \cdot \alpha^P. \quad (8)$$

Die Funktion h ist also in diesem Falle

$$h(P) = \ln^2 \alpha \cdot \alpha^P. \quad (9)$$

Die Konstante α ist durch die Gleichung

$$\alpha = 1 - v_C/v_B \quad (10)$$

gegeben, worin v_C die Geschwindigkeit des Kettenabbruches, v_B die des Kettenwachstums ist.

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. ²⁾ Vgl. H. STAUDINGER, Buch S. 148. — G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I—IV.

³⁾ Nach G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN (loc. cit., I, II) beträgt die Aktivierungsenergie des Primäraktes 23·5 kcal. ⁴⁾ Vgl. G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I.

Durch Einsetzen von (9) in Gleichung (5) erhält man

$$n = -\ln \alpha, \quad (12)$$

und setzt man (12) in Gleichung (6) ein, erhält man den mittleren Polymerisationsgrad

$$\bar{P} = -1/\ln \alpha.$$

Ist $v_B \gg v_C$, was bei den hier behandelten Reaktionen allgemein zutrifft, so ist $\ln \alpha = -v_C/v_B$ und wir erhalten

$$P = v_B/v_C. \quad (13)$$

Zum Vergleich mit den in den nächsten Abschnitten berechneten Verteilungen sind in Fig. 1 Massenverteilungsfunktionen nach Gleichung (7).

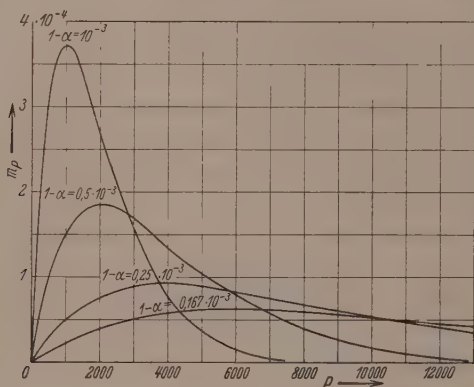


Fig. 1. Massenverteilungsfunktionen ohne Koppelung nach Gleichung (7).

chung (8) graphisch dargestellt. Die den vier Kurven entsprechenden mittleren Polymerisationsgrade sind 1000, 2000, 4000 und 6000. Die mittleren Polymerisationsgrade sind gleich denen des Maximums.

Die bisher mitgeteilten Versuche am Polyisobutylen und Polystyrol¹⁾ ergaben Verteilungen, die in erster Näherung durch die Gleichungen (7) bis (9) wiedergegeben werden können. Genauere Versuche, die wir inzwischen am Polystyrol ausführten²⁾, zeigten jedoch gewisse Abweichungen. Dies veranlaßte mich, die Verteilungsfunktionen durchzurechnen, die sich ergeben, wenn man einige Varianten des oben beschriebenen einfachsten Reaktionsmechanismus

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I. ²⁾ Vgl. die nachfolgende Arbeit von G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER.

der Rechnung zugrunde legt. Folgende drei Mechanismen wurden durchgerechnet:

1. Das im Primärakt angeregte Molekül wächst nach zwei Richtungen weiter. Das ist besonders dann anzunehmen, wenn die Zwischenstufen der Reaktion Diradikale sind¹⁾. Ferner wurde von SCHULZ und HUSEMANN auch die Möglichkeit erwogen, daß bei Anregung der Polymerisation durch Peroxyde das Wachstum nach drei Richtungen von dem primär angeregten Molekül aus erfolgt²⁾. Jedes ausgewachsene Molekül läßt sich dann als zusammengesetzt aus mehreren Primärketten auffassen, für die die Verteilungsfunktionen (7) bis (9) gelten, und die nach statistischen Gesetzen kombinieren. In die gleiche Kategorie gehört auch der Fall, daß die Ketten zwar nur nach einer Richtung wachsen, daß das fertige Molekül jedoch durch Verwachsung zweier Primärketten (z. B. an ihrer endständigen freien Valenz) zustande kommt. Wir wollen den Vorgang, bei dem die endgültigen Moleküle aus mehreren Primärketten zusammengesetzt sind, als Kettenkoppelung bezeichnen. Die bisher besprochenen Fälle haben das Gemeinsame, daß jedes Molekül eines Polymerisates die gleiche Anzahl von Primärketten enthält. Diese Art der Koppelung sei als einheitliche Koppelung bezeichnet. Die nachfolgend gegebene Rechnung zeigt, daß die hierbei entstehenden Verteilungen einheitlicher sind als die der Primärketten.

2. Andererseits lassen sich eine Reihe von Mechanismen denken, bei denen mehrere Primärketten in ungeordneter Weise ein Makromolekül zusammensetzen. Wächst beispielsweise eine Primärkette nach zwei Seiten, und sind die Zwischenstufen des Wachstums Diradikale, so besteht die Möglichkeit, daß diese sich mit Hilfe ihrer freien Valenzen vereinigen. Da hierbei immer wieder Diradikale entstehen, kann dieser Vorgang sehr lange weitergehen, bis durch einen Kettenabbruch die endständigen freien Valenzen abgesättigt werden. — Zu einem ähnlichen Resultat würde ein Vorgang führen, durch den FLORY³⁾ die von STAUDINGER und SCHULZ⁴⁾ aufgefundene Molekülverzweigung erklärt. Er nimmt an, daß im Wachstum befindliche Ketten mit ihrer freien Valenz an andere Ketten seitlich anwachsen⁵⁾.

¹⁾ H. STAUDINGER, Buch S. 148 ff. ²⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. IV. ³⁾ P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. 53 (1936) 241. ⁴⁾ H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 68 (1935) 2320. ⁵⁾ Für das Polystyrol trifft das jedoch nicht zu, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden wird.

Bei diesem und dem vorher erwähnten Mechanismus würden die Makromoleküle aus einer Anzahl von Primärketten bestehen, die von Molekül zu Molekül verschieden und rein statistisch verteilt wäre. Derartige Vorgänge seien daher als statistische Koppelung bezeichnet. Die Rechnung zeigt, daß hierbei für die Makromoleküle annähernd wieder die Verteilung der Primärketten herauskommt.

3. Auf Grund des bisher vorliegenden Materials konnte die Anschauung entwickelt werden, daß das mittlere Molekulargewicht der durch Polymerisation entstehenden Stoffe allein durch die Länge der Reaktionsketten bestimmt wird. Hierdurch unterscheiden sich die Polymerisationsvorgänge grundsätzlich von den Polykondensationsvorgängen, bei denen das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes durch die Lage eines Kondensationsgleichgewichtes bestimmt wird¹⁾. Nun ist jedoch zu erwarten, daß auch bei Polymerisationen derartige Gleichgewichtsbeziehungen auftreten, wenn man sich der Temperatur nähert, bei der der polymere Stoff verkrackt wird. In diesem Fall wird der mittlere Polymerisationsgrad und die Verteilungsfunktion durch die Lage eines Polymerisationsgleichgewichtes bestimmt. Auch hierfür soll im folgenden die Verteilung berechnet werden.

In den Abschnitten II bis IV werden die zu den drei Reaktionsmechanismen gehörenden Verteilungen durchgerechnet. Im Abschnitt V werden einige die Polymolekularität allgemein berührenden Fragen besprochen. Die Resultate dieser Arbeit sind in einem zusammenfassenden Bericht über Polymerisationen bereits kurz mitgeteilt worden²⁾.

II. Die Verteilung bei einheitlicher Koppelung.

Bei einheitlicher Koppelung besteht das Reaktionsprodukt aus Molekülen, die sämtlich aus der gleichen Anzahl von Primärketten zusammengesetzt sind. Diese Zahl bezeichnen wir als Koppelungsgrad k . Die Größenverteilung der Moleküle hängt ab vom Koppelungsgrad und der Größenverteilung der Primärketten. Für letztere legen wir Gleichung (7) zugrunde. Wir können also schreiben, wenn die

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127. ²⁾ G. V. SCHULZ, Erg. exakt. Naturwiss. **17** (1938) 367. Die dort angegebene Gleichung (16) ist auf Grund der hier gegebenen Ableitung abzuändern. Auch die dort gegebene Fig. 7 muß deshalb zurückgezogen werden. An ihre Stelle tritt Fig. 4 dieser Arbeit.

entsprechenden Größen der Primärketten mit deutschen Buchstaben bezeichnet werden,

$$n_P = \text{const } \alpha^P. \quad (14)$$

Wir wollen bei der folgenden Ableitung schrittweise vorgehen, also zunächst den Fall betrachten, daß $k=2$ ist, und dann zu höheren Koppelungsgraden übergehen. Wir gehen davon aus, daß die Häufigkeit eines Polymerisationsgrades proportional seiner Wahrscheinlichkeit ist. Letztere ist proportional der Summe der Wahrscheinlichkeiten seiner einzelnen Herstellungsmöglichkeiten. Nun läßt sich der Polymerisationsgrad P zusammensetzen aus zwei Ketten vom Polymerisationsgrad 1 und $P-1$, 2 und $P-2$, . . . , x und $P-x$, . . . , $P-1$ und 1. Es gibt also P derartige Kombinationen¹⁾. Die Häufigkeit jeder einzelnen dieser Kombinationen ist gleich dem Produkt der Häufigkeit ihrer beiden Primärketten. Die Häufigkeit der x ten Kombination ist also unter Berücksichtigung von (14)

$$h_x = \text{const}' \alpha^x \cdot \alpha^{P-x}. \quad (15)$$

Die Häufigkeit des Polymerisationsgrades P ist proportional der Summe der Häufigkeiten aller dieser Kombinationen, also

$$n_P = \text{const}' \sum_{x=1}^{x=P} h_x. \quad (16)$$

Aus (16) und (17) folgt

$$\begin{aligned} n_P &= \text{const}' \sum_{x=1}^{x=P} \alpha^x \cdot \alpha^{P-x} = \text{const}' (\alpha^1 \alpha^{P-1} + \alpha^2 \alpha^{P-2} + \dots \\ n_P &= \text{const}' P \alpha^P. \end{aligned} \quad (17)$$

Die Masse des Polymerisationsgrades P in 1 g Ausgangssubstanz ist demnach

$$m_P = \text{const}' P^2 \alpha^P. \quad (18)$$

Um den Wert der Konstante zu bestimmen, gehen wir zur differentialen Form der Massenverteilungsfunktion über

$$dm = \text{const}' P^2 \alpha^P dP,$$

deren Integration den Wert 1 ergibt (vgl. Einleitung). Es ist also

$$1 = \text{const}' \int_{P=0}^{P=\infty} P^2 \alpha^P dP.$$

Führen wir die Integration aus, so erhalten wir

$$\text{const}' = -\frac{\ln^3 \alpha}{2}. \quad (19)$$

¹⁾ Genau genommen erhält man $P/2$ -Kombinationen, doch ist das für die Weiterrechnung ohne Belang.

Durch Einsetzen dieses Wertes in die Gleichungen (17) und (18) ergibt sich die Häufigkeitsverteilung

$$n_P = -\frac{1}{2} (\ln \alpha)^3 P \alpha^P \quad (20)$$

und die Massenverteilung

$$m_P = -\frac{1}{2} (\ln \alpha)^3 P^2 \alpha^P. \quad (21)$$

Die Verteilung für den Koppelungsgrad 3 erhält man, indem man die Moleküle vom Polymerisationsgrad P aus einer primären Kette und einer solchen vom Koppelungsgrad 2 zusammensetzt. Man kann dann die gleiche Betrachtung machen wie die, die zu den Gleichungen (15) bis (17) führte. Dabei ergibt sich für die Häufigkeitsverteilung

$$n_P = \text{const}'' P^2 \alpha^P \quad (22)$$

und für die Massenverteilung

$$m_P = \text{const}'' P^3 \alpha^P. \quad (23)$$

Die Konstante erhalten wir wieder durch Integration über die Massenverteilungsfunktion

$$1 = \text{const}'' \int_0^{\infty} P^3 \alpha^P dP$$

$$\text{const}'' = \frac{\ln^4 \alpha}{3!}.$$

Setzen wir diesen Wert in Gleichung (22) bzw. (23) ein, so erhalten wir

$$n_P = \frac{\ln^4 \alpha}{3!} P^2 \alpha^P, \quad (24)$$

$$m_P = \frac{\ln^4 \alpha}{3!} P^3 \alpha^P. \quad (25)$$

Man kann diese Ableitung beliebig oft wiederholen und erhält dann für den Fall, daß jedes Molekül aus k -Primärketten zusammengesetzt ist, die Verteilungsfunktionen

$$n_P = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^{k-1} \alpha^P, \quad (26a)$$

$$m_P = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^k \alpha^P. \quad (27a)$$

In differentieller Form lauten die Verteilungsfunktionen

$$dn = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^{k-1} \alpha^P dP, \quad (26b)$$

$$dm = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^k \alpha^P dP. \quad (27b)$$

Durch Integration von Gleichung (26b) über sämtliche Polymerisationsgrade erhalten wir die Zahl n der Mole in einem Grundmol Polymerisat:

$$n = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} \int_{P=0}^{P=\infty} P^{k-1} \alpha^P dP = \frac{-\ln \alpha}{k}. \quad (28)$$

Das Minuszeichen entsteht dadurch, daß $\alpha < 1$, folglich der Logarithmus negativ ist. Der mittlere Polymerisationsgrad P ist nach (6) gleich dem Reziprokwert von n , also

$$\bar{P} = -k / \ln \alpha. \quad (29)$$

In Fig. 2 sind einige Massenverteilungsfunktionen nach Gleichung (27) mit steigendem Koppelungsgrad aufgetragen. Die erste Kurve zeigt die Verteilung der Primärketten nach Gleichung (8) mit $\alpha = 0.999$. Der mittlere Polymerisationsgrad ist in diesem Fall 1000.

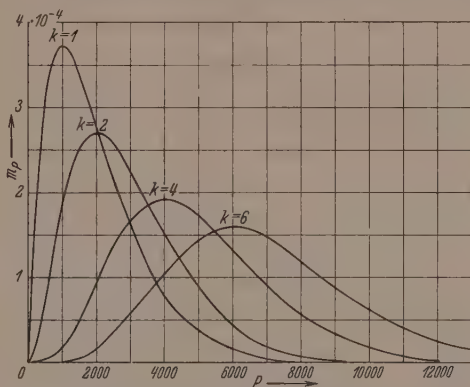


Fig. 2. Massenverteilungsfunktionen bei einheitlicher Koppelung nach Gleichung (27) für $1 - \alpha = 10^{-3}$.

Die Verteilungskurven sind sämtlich wieder Maximumkurven. Die Lage des Maximums erhalten wir, indem wir den Differentialquotienten von Gleichung (27a) gleich 0 setzen:

$$\begin{aligned} \frac{dm_P}{dP} &= \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} (kP^{k-1} \alpha^P + P^k \alpha^P \ln \alpha) = 0, \\ k + P_{\max} \ln \alpha &= 0, \\ P_{\max} &= -k / \ln \alpha. \end{aligned} \quad (30)$$

Man sieht durch Vergleich von (29) und (30), daß der Polymerisationsgrad des Massenmaximums gleich dem mittleren Polymerisationsgrad ist.

Ein Vergleich der Kurven von Fig. 2 zeigt, daß die Polymerisate mit wachsendem Koppelungsgrad immer einheitlicher werden. Auf den ersten Blick scheint dieses zwar nicht der Fall zu sein, da die Grundlinie der Kurven immer größer wird. Jedoch ist letztere kein sinngemäßes Maß für die Einheitlichkeit, da sie naturgemäß bei höheren Polymerisationsgraden anwachsen muß. Ein besseres Maß erhalten wir dadurch, daß wir abschätzen, innerhalb welcher Polymerisationsgrade 90 % der Substanz liegt. Wir ziehen zu diesem Zweck von der Gesamtmasse die 5 % ab, in denen die niedersten Polymerisationsgrade liegen, und ebensoviel vom oberen Ende der Kurve. Dann zeigt sich, daß 90 % der Masse bei der Kurve für $k=1$ zwischen $P=300$ und 5000, bei $k=2$ zwischen 700 und 6500, bei $k=4$ zwischen 1600 und 9500 und bei $k=6$ zwischen 3000 und 13000 liegen. Das Verhältnis der oberen zur unteren Grenze ist also in diesen Fällen etwa 17, 9, 6 und 4·5. Die Vereinheitlichung der Substanz bei wachsen-

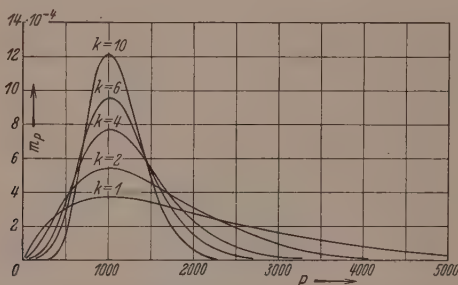


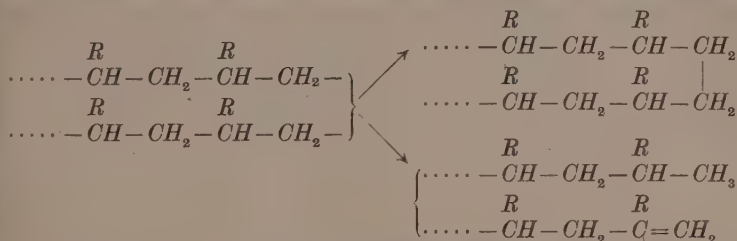
Fig. 3. Massenverteilungsfunktionen bei einheitlicher Koppelung nach Gleichung (27). Der mittlere Polymerisationsgrad ist bei allen Kurven der gleiche, der Koppelungsgrad k verschieden.

dem Koppelungsgrad geht noch deutlicher aus der Fig. 3 hervor. Hier sind eine Reihe Massenverteilungsfunktionen für den gleichen mittleren Polymerisationsgrad 1000 ausgerechnet, die verschiedenen Koppelungsgraden entsprechen. Man sieht an dem Steiler- und Engerwerden der Kurven, wie bei steigendem Koppelungsgrad die Einheitlichkeit zunimmt.

Ein quantitatives Maß der Uneinheitlichkeit wird im Abschnitt V abgeleitet.

III. Die Verteilung bei statistischer Koppelung.

Sind die Zwischenstufen der Polymerisation Diradikale, so kann das Wachstum am Kettenende in zwei verschiedenen Weisen unterbrochen werden, entweder durch Koppelung zweier Ketten mit Hilfe ihrer endständigen freien Valenzen, oder indem diese durch einen anderen Vorgang abgesättigt werden, z. B. durch Übergang eines H -Atoms. Folgendes Schema zeigt die beiden Möglichkeiten:



Der Abbruch- und der Koppelungsvorgang werden je eine bestimmte Wahrscheinlichkeit besitzen, durch die der mittlere Koppelungsgrad des Polymerisates bestimmt wird. Die Häufigkeit der verschieden stark gekoppelten Moleküle hängt von der Koppelungswahrscheinlichkeit w ab.

Die gesamte Molzahl der Moleküle n_P vom Polymerisationsgrad P setzt sich nun aus verschiedenen Anteilen zusammen, nämlich dem Anteil den die Moleküle vom Koppelungsgrad 1, 2, \dots , x , \dots liefern. Bezeichnen wir den Anteil, den die Moleküle vom Koppelungsgrad x liefern mit $n_{P(x)}$, so können wir setzen

$$n_P = n_{P(1)} + n_{P(2)} + \dots \quad (30)$$

Betrachten wir jetzt zunächst jeden Koppelungsgrad für sich allein, so können wir für diesen die für einheitliche Koppelung geltenden Verteilungsfunktionen des vorigen Abschnittes einsetzen. Nun gelten die Verteilungsfunktionen (26) und (27) jeweils für 1 Grundmol Ausgangssubstanz, während wir hier insgesamt von einem Grundmol ausgehen, so daß auf die einzelnen Koppelungsgrade nur ein Bruchteil dieser Menge entfällt. In der gesamten Menge aller Moleküle vom Koppelungsgrad x seien N_x -Grundmole enthalten¹⁾. Weiter sei $n_{P(x)}^0$ die Molzahl der Polymeren vom Polymerisationsgrad P und dem Koppelungsgrad x , die in einem Grundmole enthalten sind. Dann ist

$$n_{P(x)} = N_x n_{P(x)}^0 \quad (31)$$

1) Da von 1 Grundmol ausgegangen wird, ist also $N_1 + N_2 + N_3 + \dots = 1$.

und nach Berücksichtigung von (30) ist

$$n_P = N_1 n_{P(1)}^0 + N_2 n_{P(2)}^0 + \dots + N_x n_{P(x)}^0 + \dots \quad (32)$$

Zur Ermittlung von N_x können wir uns an eine Überlegung anschließen, die FLORY¹⁾ zur Ableitung der Verteilung in Polykondensationsprodukten anstellte. Ein Molekül vom Koppelungsgrad x enthält im Innern $x-1$ -Koppelungsstellen und an den Enden zwei Abbruchstellen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß am Ende einer Primärkette Koppelung eintritt, sei w ; die, daß keine Koppelung, also Abbruch eintritt, ist dann $w-1$ (da jede Primärkette entweder gekoppelt oder abgebrochen wird). Die Wahrscheinlichkeit für Moleküle vom Koppelungsgrad x ist dann proportional $(1-w)^2 w^{x-1}$. Gehen wir speziell von 1 Mol Primärketten aus, so ist die gesamte Molzahl der in Molekülen vom Koppelungsgrad x enthaltenen Primärketten gleich $x(1-w)^2 w^{x-1}$. Gehen wir statt dessen von 1 Mol Monomeren aus, so gilt der gleiche Ausdruck für deren Molzahl in Molekülen vom Koppelungsgrad x , also ist²⁾

$$N_x = x(1-w)^2 w^{x-1}. \quad (33)$$

Bei der Ausrechnung des Wertes für $n_{P(x)}^0$ ist zu berücksichtigen, daß die Verteilung der in diesem Abschnitt betrachteten Primärketten, da sie nach zwei Seiten wachsen, bereits den Koppelungsgrad 2 im Sinne der Ausführungen des vorigen Abschnittes haben. Die Zahl k in Gleichung (26) ist also gleich $2x$ zu setzen, so daß wir erhalten

$$n_{P(x)}^0 = \frac{(-\ln \alpha)^{2x-1}}{(2x)!} P^{2x-1} \alpha^{2x}. \quad (34)$$

Durch Einsetzen der Werte aus (33) und (34) in Gleichung (31) ergibt sich dann

$$n_{P(x)} = x(1-w)^2 w^{x-1} \frac{(-\ln \alpha)^{2x-1}}{(2x)!} P^{2x-1} \alpha^P,$$

$$n_{P(x)} = \frac{(1-w)^2}{2\sqrt{w}} (\ln \alpha)^2 \alpha^P \left[\frac{(Vw)^{2x-1} (-\ln \alpha)^{2x-1}}{(2x-1)!} P^{2x-1} \right].$$

Nach Einführung von

$$\gamma = -\sqrt{w} \ln \alpha \quad (35)$$

und Berücksichtigung von (32) erhält man die Reihe

$$n_P = \sum_{x=1}^{\infty} n_{P(x)} = \frac{(1-w)^2}{2\sqrt{w}} (\ln \alpha)^2 \alpha^P \left(\gamma P + \frac{(\gamma P)^3}{3!} + \frac{(\gamma P)^5}{5!} + \dots \right). \quad (36)$$

1) P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1877. 2) Dieser Übergang von der Molzahl der Primärketten auf die Molzahl der Monomeren ist exakt, solange die durchschnittliche Länge der Primärketten in den Molekülen aller Koppelungsgrade gleich ist, was man ohne weiteres voraussetzen kann.

Man sieht, daß der Klammerausdruck gleich dem hyperbolischen Sinus ist. Wir erhalten also die Verteilungsfunktionen

$$n_P = \frac{(1-w)^2}{2\sqrt{w}} (\ln \alpha)^2 \alpha^P \operatorname{Sin}(\gamma P), \quad (37)$$

$$m_P = \frac{(1-w)^2}{2\sqrt{w}} (\ln \alpha)^2 P \alpha^P \operatorname{Sin}(\gamma P). \quad (38)$$

Zur Berechnung des mittleren Polymerisationsgrades bestimmen wir zunächst n (die Molzahl aller Moleküle in einem Grundmol Polymerisat). Es sei

$$\omega = \frac{(1-w)^2}{2\sqrt{w}} \ln^2 \alpha. \quad (39)$$

Dann ist die Häufigkeitsverteilungsfunktion in differentieller Form

$$dn = \omega \alpha^P \operatorname{Sin}(\gamma P) dP. \quad (40)$$

Wir berücksichtigen, daß

$$\operatorname{Sin}(\gamma P) = \frac{1}{2} (e^{\gamma P} - e^{-\gamma P})$$

ist, setzen dieses in Gleichung (40) ein und integrieren über sämtliche Polymerisationsgrade: Dann ist

$$n = \frac{\omega}{2} \int_0^\infty \alpha^P e^{\gamma P} dP - \frac{\omega}{2} \int_0^\infty \alpha^P e^{-\gamma P} dP. \quad (41)$$

Nach Einsetzen des Wertes für γ nach (35) in Gleichung (41) ergibt sich

$$n = \frac{\omega}{2} \int_0^\infty e^{P \ln \alpha (1 - \sqrt{w})} dP - \frac{\omega}{2} \int_0^\infty e^{P \ln \alpha (1 + \sqrt{w})} dP,$$

$$n = \frac{\omega}{2} \left[-\frac{1}{\ln \alpha (1 - \sqrt{w})} + \frac{1}{\ln \alpha (1 + \sqrt{w})} \right] = -\frac{1}{2} (1 - w) \ln \alpha.$$

Der mittlere Polymerisationsgrad ist gleich dem Reziprokwert von n , also:

$$\bar{P} = \frac{2}{-\ln \alpha (1 - w)}. \quad (42)$$

Den Polymerisationsgrad des Massenmaximums P_{\max} erhalten wir durch Differentiation der Massenverteilungsfunktion (38) nach P . Wir ersetzen wieder den Sinus durch die e -Funktion. Hierbei ist noch die Vereinfachung möglich, daß wir $e^{-\gamma P}$ neben $e^{\gamma P}$ vernachlässigen, da die erstgenannte e -Potenz nur bei den kleinsten Polymerisationsgraden etwas ausmacht, in der Nähe des Maximums jedoch bereits sehr klein ist. Wir erhalten dann an Stelle von (38)

$$m_P = \frac{\omega}{2} P \alpha^P e^{\gamma P} = \frac{\omega}{2} P \alpha^{P(1 - \sqrt{w})}.$$

Durch Nullsetzen des Differentialquotienten

$$\frac{dm_p}{dP} = \frac{w}{2} [\alpha^{P(1-\sqrt{w})} + \ln \alpha (1 - \sqrt{w}) P \alpha^{P(1-\sqrt{w})}] = 0$$

erhalten wir für den Polymerisationsgrad des Maximums

$$P_{\max} = \frac{1}{-\ln \alpha (1 - \sqrt{w})}. \quad (43)$$

Durch Vergleich der Gleichungen (42) und (43) erkennt man, daß für hohe Koppelungswahrscheinlichkeiten (wenn w dicht unter 1 liegt) $\bar{P} = P_{\max}$ ist, da dann $1 - w = 2(1 - \sqrt{w})$ gesetzt werden kann. Für geringe Werte von w ergibt sich ein deutlicher Unterschied, und zwar ist bei diesen

$$\bar{P} > P_{\max}. \quad (44)$$

In Fig. 4 sind einige Massenverteilungsfunktionen nach Gleichung (38) dargestellt¹⁾. Da $\alpha = 1 - 0.004$ gesetzt wurde und die Primär-

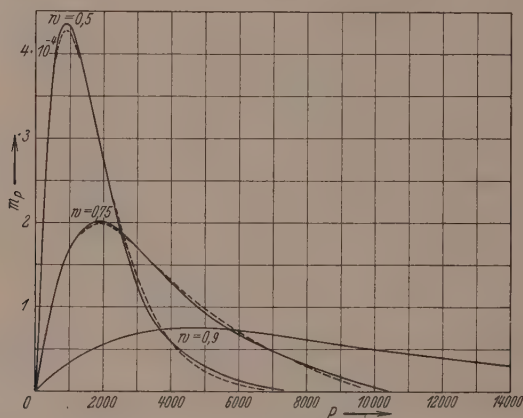


Fig. 4. Massenverteilungsfunktionen bei statistischer Koppelung nach Gleichung (38).
1 — $\alpha = 0.004$; Koppelungswahrscheinlichkeit w ist variiert.

ketten bereits den Koppelungsgrad 2 haben, ist deren mittlerer Polymerisationsgrad 500. Die drei Kurven sind für Koppelungswahrscheinlichkeiten 0.5, 0.75 und 0.9 berechnet. Die mittleren Polymerisationsgrade der durch die Kurven dargestellten Polymerisate sind also 1000, 2000 und 5000. Man sieht, daß die Maxima in Übereinstimmung mit (44) etwas links von diesen Werten liegen.

¹⁾ Die Σ -Werte wurden den „Fünfstelligen Tafeln für Kreis und Hyperbelfunktionen ...“ von K. HAYASHI (Berlin und Leipzig 1928) entnommen.

Die Kurven ähneln außerordentlich stark denen der Fig. 1, die Polymerisaten ohne Koppelung entsprechen. Es erscheint daher als praktisch unmöglich, experimentell auf Grund der Verteilungskurven den Fall der statistischen Koppelung von dem ohne Koppelung zu unterscheiden. Dies wird besonders aus den gestrichelten Linien deutlich, die für Polymerisate ohne Koppelung mit dem gleichen Massenmaximum berechnet sind. Diese schmiegen sich so dicht an die für Koppelung geltenden an, daß auch bei beträchtlicher Versuchsgenauigkeit ein Unterschied nicht faßbar sein wird. Dagegen entstehen, wie im vorigen Abschnitt gezeigt worden ist, bei einheitlicher Koppelung Verteilungskurven, die sich gleich stark von denen unterscheiden, die bei statistischer Koppelung sowie ohne Koppelung auftreten.

IV. Polymerisationsgleichgewichte.

Bei den bisherigen Ansätzen wurde die Polymerisation als ein einseitig verlaufender Vorgang aufgefaßt. Der Polymerisationsgrad der entstehenden Produkte hing hiernach nur von der Länge der Reaktionsketten und etwaigen Koppelungsreaktionen ab. Von der Möglichkeit einer nachträglichen Spaltung bereits gebildeter Makromoleküle wurde abgesehen. Diese Auffassung des Polymerisationsvorganges ist durch die bisherigen experimentellen Erfahrungen recht gut begründet; es sind aber Grenzfälle denkbar, bei denen Krackprozesse bereits eine Rolle spielen können. Das kann einmal dadurch eintreten, daß die Polymerisation bei sehr hoher Temperatur vorgenommen wird, andererseits dadurch, daß die bei der Polymerisation entstehenden Bindungen so locker sind, daß auch bei einer nicht sehr hohen Polymerisationstemperatur bereits für jede geknüpfte Bindung eine merkliche Spaltungswahrscheinlichkeit besteht. In solchen Fällen würde der Polymerisationsgrad der entstandenen Makromoleküle nicht mehr in einfacher Weise von der Länge der Reaktionsketten abhängen, sondern er würde (wie auch sonst bei entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen) einem Gleichgewicht zustreben, das für die hier untersuchten Reaktionen als Polymerisationsgleichgewicht bezeichnet sei.

Zur Ableitung der für Polymerisationsgleichgewichte gültigen Verteilungsfunktion machen wir die in erster Näherung sicher gültige Annahme, daß sämtliche bei der Polymerisation entstehenden Bindungen die gleiche Festigkeit haben. Die Wahrscheinlichkeit dafür,

daß eine Bindung gespalten wird, hängt dann nicht davon ab, ob sie sich in einem großen oder kleinen Molekül befindet. Auf Grund dessen, daß aus zwei Monomeren ein Dimeres reversibel entsteht, muß dann folgende Gleichgewichtsbeziehung gelten

$$\frac{c_2}{c_1^2} = K, \quad (45)$$

worin c_1 und c_2 die Konzentrationen von Monomeren und Dimeren, K die Gleichgewichtskonstante ist. Von den Konzentrationen c_1 , c_2 usw., kommen wir auf die Molzahlen n_1 , n_2 usw. der verschiedenen Polymeren, indem wir sie mit dem Volumen V des Systems multiplizieren. Wir bekommen dann, wenn wir berücksichtigen, daß jedes Polymere aus dem nächst niederen durch Anlagerung des Monomeren entsteht, folgende Reihe von Gleichungen¹⁾

$$\frac{K}{V} = \frac{n_2}{n_1^2} = \frac{n_3}{n_2 n_1} = \dots = \frac{n_P}{n_{P-1} n_1}. \quad (46)$$

Hieraus ergibt sich

$$\begin{aligned} n_2 &= n_1^2 \frac{K}{V}, \\ n_3 &= n_2 n_1 \frac{K}{V} = n_1^3 \left(\frac{K}{V} \right)^2 \\ &\dots \dots \dots \\ n_P &= n_1^P \left(\frac{K}{V} \right)^{P-1} = n_1 \left(n_1 \frac{K}{V} \right)^{P-1}. \end{aligned} \quad (47)$$

Hierbei ist n_P die Molzahl der Moleküle vom Polymerisationsgrad P im Volumen V .

Um einen Vergleich mit den früheren Verteilungsfunktionen zu bekommen, wollen wir wieder die Zahlen n_P auf 1 Grundmol Substanz beziehen. Wir lassen zu diesem Zweck den Wert von n_1 in (47) offen und schreiben dafür eine zunächst unbekannte Konstante hin

$$n_P = \text{const} \left(n_1 \frac{K}{V} \right)^{P-1}. \quad (48)$$

Die Massenverteilungsfunktion ist dann

$$m_P = \text{const } P \left(n_1 \frac{K}{V} \right)^{P-1}. \quad (49)$$

¹⁾ Einen ähnlichen Ansatz machen K. H. MEYER und A. VAN DER WYK (Helv. chim. Acta **20** (1937) 1321) für die Bildung von Assoziationskolloiden (Seifenmicellen). Vom Verfasser (Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127) wurde bewiesen, daß dieser Ansatz auch richtig bleibt, wenn der Polymerisationsgrad P nicht nur aus dem Polymerisationsgrad $P-1$ durch Anlagerung eines Monomeren entsteht, sondern auch wenn sich Ketten beliebiger Länge zusammenlagern, bzw. in der Mitte gespalten werden.

Zur Ermittlung des Wertes für const summieren wir Gleichung (49) über sämtliche Polymerisationsgrade, wobei die Zahl 1 resultiert, da wir auf 1 Grundmol beziehen:

$$\sum_{P=1}^{P=\infty} m_P = 1 = \text{const} (1 + 2 (n_1 K/V) + 3 (n_1 K/V)^2 + \dots)$$

$$\text{const} = (1 - n_1 K/V)^2. \quad (50)$$

Aus (48) und (50) folgt, wenn wir noch

$$\beta = K/V \quad (51)$$

setzen:

$$n_P = (1 - n_1 \beta)^2 (n_1 \beta)^{P-1}. \quad (52)$$

Wir können hieraus n_1 eliminieren, indem wir es nach Gleichung (52) ausrechnen. Wir finden dann

$$n_1 = (1 - n_1 \beta)^2$$

$$n_1 = \frac{1}{2\beta^2} (1 + 2\beta - \sqrt{1 + 4\beta}). \quad (53)$$

Das ist der gleiche Ausdruck für n_1 , der in einer früheren Arbeit für das Kondensationsgleichgewicht ausgerechnet wurde¹⁾, abgesehen davon, daß β in jener Arbeit eine andere Bedeutung hatte.

Setzen wir jetzt den Wert von n_1 aus Gleichung (53) in Gleichung (52) ein, so ergibt sich die Häufigkeitsverteilungsfunktion:

$$n_P = \frac{1}{\beta} \left[\frac{1}{2\beta} (1 + 2\beta - \sqrt{1 + 4\beta}) \right]^P \quad (54)$$

und die Massenverteilungsfunktion:

$$m_P = \frac{P}{\beta} \left[\frac{1}{2\beta} (1 + 2\beta - \sqrt{1 + 4\beta}) \right]^P. \quad (55)$$

Nehmen wir an, daß K sehr groß ist, d. h. daß der Polymerisationsprozeß gegenüber dem Krackprozeß stark überwiegt, so erhalten wir, da dann $\beta \gg 1$ ist,

$$n_P = \frac{1}{\beta} (1 - 1/\sqrt{\beta})^P, \quad (56)$$

$$m_P = \frac{P}{\beta} (1 - 1/\sqrt{\beta})^P. \quad (57)$$

Summieren wir über sämtliche Moleküle, so erhalten wir

$$n = \frac{1}{2\beta} (\sqrt{1 + 4\beta} - 1), \quad (58)$$

und nach Berücksichtigung von Gleichung (6)

$$\bar{P} = \frac{2\beta}{\sqrt{1 + 4\beta} - 1}. \quad (59)$$

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127. Bezüglich der weiteren Ableitungen vgl. jene Arbeit.

Für große β ist

$$n = 1/\sqrt{\beta} = \sqrt{V/\bar{K}} \quad (60)$$

und für den mittleren Polymerisationsgrad ergibt sich

$$\bar{P} = \sqrt{\beta} = \sqrt{\bar{K}/V}. \quad (61)$$

Man sieht, daß der mittlere Polymerisationsgrad mit der Wurzel aus der Verdünnung abnehmen muß.

Man könnte versuchen aus der Verteilungsfunktion eines Polymerisates darüber Aufklärung zu gewinnen, ob es durch eine einseitig verlaufende Reaktion oder durch ein Gleichgewicht entstanden ist. Leider ist dieses nicht möglich, da Gleichung (56) formal identisch mit Gleichung (7) ist. Das erkennt man, wenn man $\alpha = 1 - 1/\sqrt{\beta}$ setzt. Dann ist nämlich, wenn $\beta \gg 1$ ist, $\ln \alpha = -1/\sqrt{\beta}$. Setzen wir dieses in

(56) ein so resultiert Gleichung (7). Infolgedessen sind die Verteilungsfunktionen der Fig. 1 auch für

Polymerisationsgleichgewichte gültig. Man braucht nur für die dort angegebenen α -Werte jeweils $1 - 1/\sqrt{\beta}$ einzusetzen. Für kleinere β -Werte sind die Verteilungen in Fig. 5 dargestellt. Sie sind formal identisch mit den Verteilungsfunktionen, der durch ein Kondensationsgleichgewicht entstandenen Stoffe.

Leider ist es auch nicht möglich, aus der Gültigkeit von Gleichung (61) auf das Vorliegen eines Polymerisations-

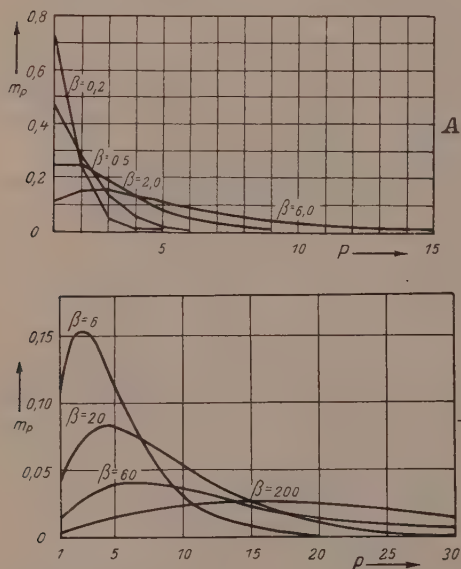


Fig. 5. Massenverteilungsfunktionen für Polymerisationsgleichgewichte nach Gleichung (57).

gleichgewichtes zu schließen. Hiernach müßte der Polymerisationsgrad umgekehrt proportional der Verdünnung sein. Indessen zeigten SCHULZ und HUSEMANN¹⁾, daß unter bestimmten Umständen auch

¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. II.

durch einseitig verlaufende Kettenreaktionen eine derartige Abhängigkeit des Polymerisationsgrades zustande kommen kann.

Man kann also weder aus der Konzentrationsabhängigkeit des Polymerisationsgrades noch aus der Verteilungsfunktion sichere Schlüsse auf das Vorliegen eines Polymerisationsgleichgewichtes ziehen. Diese Frage ist jedoch leicht auf einem anderen Wege zu entscheiden. Will man wissen, ob der bei einer bestimmten Temperatur entstehende Polymerisationsgrad durch ein Gleichgewicht bestimmt wird, so erhitzt man ein Polymerisat von höherem Polymerisationsgrad auf diese Temperatur. Herrscht bei dieser ein Polymerisationsgleichgewicht, so muß der höhere Polymerisationsgrad auf den durch das Gleichgewicht bestimmten niederen abgebaut werden. Ist das nicht der Fall (oder dauert das wesentlich länger als die Polymerisation bei dieser Temperatur), so ist der Polymerisationsgrad nicht durch ein Gleichgewicht bestimmt.

Um nachzuprüfen, ob das Polystyrol bei 132° in verdünnter Lösung (0.5 % in Toluol) bereits unter dem Einfluß eines Polymerisationsgleichgewichtes gebildet wird, wurde vom Verfasser gemeinsam mit E. HUSEMANN¹⁾ folgender Versuch gemacht. Polymerisiert man unter den angegebenen Bedingungen Styrol, so erhält man Moleküle mit einem mittleren Polymerisationsgrad von etwa 100²⁾. Es wurde nun ein Polystyrol, das im unverdünnten Zustand bei 80° hergestellt war und einen Polymerisationsgrad von 3400 hatte, etwa 50 Stunden in 0.5-prozentiger Lösung in Toluol auf 132° erhitzt. Eine Probe war unter Stickstoff, eine andere unter Luft eingeschmolzen. Die erste zeigte nach der Herausnahme einen Polymerisationsgrad von 3200, die zweite war auf einen solchen von 1470 abgebaut. Man sieht daran, daß unter diesen Bedingungen durch Sauerstoff bereits ein oxydativer Abbau eintritt, daß jedoch die Moleküle gegen thermische Einwirkung noch sehr beständig sind (der geringe Abbau um 6 % ist auf Spuren von Sauerstoff zurückzuführen). Durch diesen Versuch ist sichergestellt, daß die Polymerisation des Styrols bei 132° durch kein Polymerisationsgleichgewicht beeinflusst wird, und das die Höhe des Polymerisationsgrades ein Ergebnis reaktionskinetischer Beziehungen ist.

V. Maß der Uneinheitlichkeit und Begriff des polymolekularen Stoffes.

Es wäre von bedeutendem Vorteil, wenn man ein allgemein anwendbares Maß für die Uneinheitlichkeit polymolekularer Stoffe hätte. Wären alle in der Natur auftretenden Verteilungsfunktionen vom gleichen Typus (z. B. GAUSSsche Fehlerkurven), so wäre dieses Maß leicht zu finden; man brauchte dann nur einen Parameter dieser

¹⁾ Unveröffentlichter Versuch.

²⁾ G. V. SCHULZ, A. DILLINGER und E. HUSEMANN; wird demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

Kurven dazu zu benutzen. Da es aber sehr verschiedenartige Typen von Verteilungsfunktionen gibt¹⁾, die nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können, ist dieses nicht möglich. Um trotzdem zum Ziele zu kommen, ist es daher am besten, wenn man von einer mathematisch gut definierten Größe ausgeht, die auch experimentell faßbar ist und die genügend stark auf die Uneinheitlichkeit anspricht.

Es ist naheliegend, als Maß der Uneinheitlichkeit den Quotienten aus dem viscosimetrisch nach STAUDINGER bestimmten und dem mittleren Polymerisationsgrad P_{η}/P hierfür zu verwenden²⁾. Dieser ist bei polymolekularen Stoffen, wie W. KERN zeigte³⁾, stets größer als 1 und steigt mit wachsender Uneinheitlichkeit an. Wie früher⁴⁾ nachgewiesen wurde, ist

$$P_{\eta}/\bar{P} = \int_0^{\infty} h(P) dP \int_0^{\infty} P^2 h(P) dP. \quad (62)$$

Dieser Quotient ist für völlig einheitliche Stoffe gleich 1, während man zweckmäßigerweise die Uneinheitlichkeit solcher Stoffe gleich 0 setzt. Wir wollen daher dem Quotienten noch um 1 vermindern und erhalten dann als Maß der Uneinheitlichkeit die Größe

$$U = \int_0^{\infty} h(P) \int_0^{\infty} P^2 h(P) dP - 1. \quad (63)$$

Man könnte hiergegen einwenden, daß nur Stoffe mit streng linear gebauten Makromolekülen der STAUDINGERSchen Viscositätsgleichung gehorchen, während Stoffe mit kugeligen Molekülen (Sphärokolloide) der EINSTEINSchen Gleichung gehorchen, derzufolge die Viscosität unabhängig vom Molekulargewicht ist. Hierdurch entsteht jedoch keine Schwierigkeit, da man auch bei solchen Stoffen, wenn man ihre Verteilungsfunktion h ermittelt hat (z. B. durch Fraktionierung oder mit der Ultrazentrifuge), den Ausdruck (63) bilden kann und somit einen bestimmten Wert für U erhält.

In früheren Arbeiten⁵⁾ wurde gezeigt, daß bei gut fraktionierten Stoffen, deren Verteilungsfunktion aus Ultrazentrifugenmessungen

¹⁾ Vgl. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27 und die nachfolgende Arbeit. ²⁾ W. D. KRAEMER und E. O. LANSING (J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1369) schlagen dieses vor.

³⁾ W. KERN, Ber. dtsh. chem. Ges. **68** (1935) 1439.

⁴⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27.

⁵⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **41** (1939) 466.

von SIGNER und GROSS¹⁾ ermittelt werden konnte, $P_i/\bar{P}=1.05$, also $U=0.05$ ist. In Polymerisaten, deren Verteilung der Gleichung (7) gehorcht, ist $P_i/P=2$, also $U=1$. Auch bei statistischer Koppelung und bei Polymerisationsgleichgewichten muß, da deren Verteilungsfunktion mit der durch Gleichung (7) bestimmten sehr nahe verwandt ist, $U=1$ sein. Das gleiche gilt für Stoffe, die durch Kondensationsgleichgewichte entstehen²⁾.

Bei einheitlicher Koppelung muß dagegen die Uneinheitlichkeit, wie schon eine Betrachtung der Fig. 2 und 3 zeigte, mit wachsendem Koppelungsgrad kleiner werden. Sie läßt sich folgendermaßen ableiten. Setzen wir h aus Gleichung (26) in (63) ein, so erhalten wir, da

$$\int_0^{\infty} h(P) dP = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} \int_0^{\infty} P^{k-1} \alpha^P dP = \frac{\ln \alpha}{k}$$

und

$$\int_0^{\infty} P^2 h(P) dP = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} \int_0^{\infty} P^{k+1} \alpha^P dP = \frac{k+1}{\ln \alpha}$$

ist,

$$U = \frac{k+1}{k} - 1 = 1/k.$$

Man sieht hieraus, daß bei einheitlicher Koppelung die Uneinheitlichkeit mit dem Koppelungsgrad sehr stark abnimmt.

Zum Schluß sei noch kurz auf eine terminologische Frage eingegangen, nämlich, ob es zweckmäßiger ist, ein Gemisch von Molekülen verschiedenen Polymerisationsgrades als polymolekularen Stoff oder als polymolekulares Gemisch zu bezeichnen. Es erscheint mir nun als durchaus sinnvoll, ein System wie ein Polymerisat oder eine Fraktion trotz deren Uneinheitlichkeit als Stoff zu bezeichnen, da es eine natürliche Eigenschaft hochmolekularer Verbindungen ist, in molekular uneinheitlicher Form aufzutreten. Ein polymolekularer Stoff ist hinsichtlich seines Molekulargewichtes dann durch eine Verteilungsfunktion und das daraus ableitbare mittlere Molekulargewicht bestimmt. Unter einem polymolekularen Gemisch hätte man demgegenüber ein Stoffgemisch zu verstehen, das keine durch einen einheitlichen Vorgang definierte Verteilungsfunktion besitzt, z. B. ein Gemisch verschiedener Polymerisate und Fraktionen mit willkürlichen Mengenverhältnissen.

¹⁾ R. SIGNER und H. GROSS, *Helv. chim. Acta* **17** (1934) 726. ²⁾ G. V. SCHULZ, *Z. physik. Chem. (A)* **182** (1938) 127.

Die eindeutige Verteilungsfunktion, die an Stelle eines einheitlichen Molekulargewichtes einen polymolekularen Stoff definiert, ist eine Folge davon, daß der Stoff durch einen einheitlichen Vorgang gebildet wird; z. B. durch Aufbau aus einem niedermolekularen Ausgangsprodukt (Polymerisation oder Kondensation), durch Abbau aus einem höhermolekularen Produkt, durch fraktionierte Fällung oder Lösung, wobei die funktionelle Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht die Verteilungsfunktion bestimmt. Diese „genetische“ Definition des Begriffes „polymolekularer Stoff“ ist auf alle synthetischen Verbindungen leicht anwendbar. Wie weit er auch für natürliche makromolekulare Stoffe verwendbar ist, kann zur Zeit nicht sicher entschieden werden, da z. B. im Bereich der Polysaccharide die Verteilungsfunktionen der nativen Verbindungen noch nicht bestimmt worden sind, und da ferner bei den Eiweißstoffen die Anwendbarkeit des Molekülbegriffes im chemischen Sinne noch nicht endgültig geklärt werden konnte.

Nachtrag bei der Korrektur: Die Zahl α hat im Abschnitt III eine etwas andere Bedeutung als im Abschnitt I. Um Mißverständnisse zu vermeiden, soll das noch klargestellt werden. Wie im Abschnitt I auseinander-gesetzt wurde, ist ohne Koppelung

$$\alpha = 1 - \frac{v_c}{v_B} \quad (10)$$

Im Fall, daß statistische Koppelung eintritt, wird das Wachstum der Primärketten außer durch den normalen Abbruch auch durch die Koppelungsreaktion unterbrochen. Wir haben daher in diesem Fall

$$\alpha = 1 - \frac{v_C + v_k}{v_B} \quad (10')$$

zu setzen, wobei v_k die Koppelungsgeschwindigkeit bedeutet. Nun ist unter Berücksichtigung der Definition der Koppelungswahrscheinlichkeit w

$$\frac{v_C}{v_k} = \frac{1-w}{w}$$

also

$$v_k = v_C \frac{w}{1-w}.$$

Setzen wir dieses in (10') ein, so erhalten wir

$$\alpha = 1 - \frac{v_C}{v_B} \cdot \frac{1}{1-w}.$$

In den Gleichungen des Abschnittes III hat also α überall diese Bedeutung.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VI¹⁾.

Die Verteilung der Molekulargewichte in Polymerisaten von Polystyrol²⁾.

Von

G. V. Schulz und A. Dinglinger.

(Eingegangen am 6. 3. 39.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

Eine Reihe von Styrolpolymerisaten werden in Fraktionen zerlegt und daraus mit Hilfe einer verbesserten Auswertungsmethode die Verteilungsfunktionen bestimmt. Der Typus der Verteilungsfunktion ist nicht davon abhängig, ob man in verdünntem oder unverdünntem Zustand polymerisiert, ferner ob man die Reaktion bis zu 11% oder bis zu 70% Umsatz durchführt. Bei der Polymerisation tritt Koppelung mit dem Koppelungsgrad 2 ein, d. h. jedes Makromolekül besteht aus zwei Primärketten.

Die K_m -Konstanten für die viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung an Polystyrolen werden neu berechnet.

I. Fragestellung.

In den bisherigen Mitteilungen dieser Reihe wurde für die durch Polymerisationsreaktionen entstehenden polymolekularen Stoffe eine charakteristische Verteilungsfunktion abgeleitet und bei der Auswertung der Versuche verwendet, die mit den experimentellen Erfahrungen in erster Näherung sehr gut übereinstimmte. Genauere Fraktionierungsversuche an Polystyrolen zeigten dann gewisse Abweichungen von dieser Funktion, die den Anlaß zu einer Neuberechnung der Verteilungsfunktion unter der Annahme einiger Komplikationen des ursprünglich angenommenen Kettenmechanismus (Kettenkopplung, Krackprozesse) gaben. Diese Berechnungen sind in der vorangegangenen Arbeit dargestellt worden. Im folgenden geben wir die Fraktionierungsversuche an Polystyrolen wieder, wobei wir gleichzeitig einige Verbesserungen in der Durchführung und Auswertung derartiger Versuche mitteilen.

¹⁾ Die im folgenden benutzten bisherigen Veröffentlichungen dieser Reihe sind: G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, (I) Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 187; (II) 36 (1937) 184; (IV) 39 (1938) 246. Sie werden als loc. cit. I–IV zitiert.

²⁾ Gleichzeitig 214. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen, 213. Mitteilung voranstehend.

Die zu untersuchenden Polystyrole wurden so ausgewählt, daß außer der allgemeinen Frage nach der Verteilungsfunktion von Polymerisaten die beiden folgenden Teilprobleme geklärt werden konnten.

1. Es wäre denkbar, daß bei der Polymerisation in reiner flüssiger Phase eine andere Verteilung zustande kommt, als wenn die Polymerisation in verdünntem Zustand ausgeführt wird. Um dieses zu untersuchen wurde ein Polymerisat fraktioniert, das in reinem Zustand hergestellt war, und zwei weitere Präparate, die aus 20%igen Lösungen in Benzol bzw. Äthylbenzol hergestellt waren.

2. Es wurde gelegentlich der Einwand gemacht, daß am Anfang der Reaktion eine andere Verteilung entsteht als gegen Ende derselben. Um dieses zu entscheiden, wurde Styrol in Benzol einmal bis zu 11%, das zweite Mal bis zu 69% Umsatz polymerisiert, und die Verteilung in beiden Produkten bestimmt.

Als Ergebnis der Untersuchungen sei vorweggenommen, daß die eben beschriebenen Veränderungen der Reaktionsbedingungen die Verteilungsfunktion nicht beeinflussen. Die Verdünnung vermindert zwar sehr stark die mittlere Größe der entstehenden Moleküle, sie verändert jedoch nicht den Typus der Funktion, die die Verteilung über die verschiedenen Molekulargewichte bestimmt. Der allgemeine Typ der Verteilungsfunktion entspricht dem Koppelungsgrad 2, also jedes Molekül ist aus zwei Primärketten zusammengesetzt.

Die Klärung folgender methodischen Frage schien noch von Interesse. Die Zerlegung eines polymolekularen Stoffes in Fraktionen ist immer mit einer gewissen Willkür betreffs der Anzahl und Größe der verschiedenen Fraktionen verknüpft. Um zu entscheiden, ob hiervon die durch die Fraktioniermethode ermittelte Verteilungsfunktion beeinflusst wird, wurde ein Präparat zweimal fraktioniert, wobei die Anzahl der Fraktionen und ihr gegenseitiges Mengenverhältnis absichtlich stark verändert wurde. Es zeigte sich, daß dieses nicht von Einfluß auf die aus den Versuchen ermittelte Verteilungsfunktion ist (vgl. Fig. 2). Hierdurch gewinnt die Fraktioniermethode zur Bestimmung von Verteilungsfunktionen sehr an Sicherheit.

II. Versuchsmethoden.

Fraktionierung. Die Polystyrole wurden ebenso wie in früheren Versuchen in Methyl-Äthylketon gelöst und mit Methanol gefällt¹⁾. Da die Löslichkeit der Polystyrole stark von der Temperatur ab-

¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I.

hängt¹⁾, wurde zur Vermeidung von Temperaturschwankungen die Ausfällung und vor allem das Absitzenlassen der Fraktionen in einem Thermostaten vorgenommen, der innerhalb 0.1° regulierte.

Um eine eindeutige Reihenfolge von Fraktionen zu bekommen, wurde folgendermaßen vorgegangen. Die zuerst durch Methanolzusatz ausgefällte Fraktion wurde abgetrennt und wieder aufgelöst. Dann wurde von ihr, wieder durch Methanol, ein Teil ausgefällt, der als erste Fraktion gerechnet wurde. Die Reste dieser beiden Fraktionierungen wurden vereint und hieraus eine Fraktion abgetrennt, die dann ebenso wie die erste noch einmal fraktioniert wurde, usw. Auf diese Weise entsteht eine eindeutige Reihe von Fraktionen, die je zweimal fraktioniert und daher ziemlich einheitlich sind. Die niederste Fraktion wurde durch Eindampfen aller Rückstände erhalten. (In den Tabellen ist die Numerierung umgekehrt als hier, da für die Auswertung zweckmäßigerweise die niederste Fraktion mit 1 bezeichnet wird.) Jede Fraktion wurde noch einmal in Methanol umgefällt²⁾, in einem Filtertiegel abfiltriert, gewogen und ihr Molekulargewicht bestimmt. Die Summe aller Fraktionen ergab bis auf einen Verlust von höchstens 3% die ursprünglich eingewogene Menge.

Fraktionierungen werden vielfach so ausgeführt, daß man den Stoff zunächst in wenige Hauptfraktionen zerlegt und jede von diesen dann noch einmal in Unterfraktionen aufteilt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sie es erlaubt, einen Stoff in einer kürzeren Zeit durchzufractionieren als mit der von uns angewandten Methode (wir brauchten dazu etwa 3 Wochen). Jedoch hat die Methode den Nachteil, daß die mit ihr gewonnenen Fraktionen sehr unübersichtlich zusammenhängen, so daß man nur ein ungenaues Bild der Verteilungsfunktion erhält.

Molekulargewichtsbestimmung. Die Molekulargewichte wurden viscosimetrisch nach der STAUDINGERSchen Gleichung bestimmt:

$$M = \frac{1}{K_m} \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \quad (1)$$

(η_{sp} = spezifische Viscosität, c_{gm} = Konzentration in Grundmolen pro Liter.) Die K_m -Konstante wurde ermittelt, indem die Molekulargewichte von drei Fraktionen aus jeder Fraktionierreihe osmotisch bestimmt wurden (bei zwei Konzentrationen)³⁾ und außerdem in verdünnter Lösung die spezifische Viscosität gemessen wurde. Das Er-

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 321. ²⁾ Hierbei tritt kein Verlust ein; vgl. G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I. ³⁾ Vgl. G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. II, IV.

gebnis dieser Versuche gibt Tabelle 1 wieder. Die drei Präparate waren bei 132° hergestellt und haben, wie man sieht, innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche K_m -Konstante ($0.518 \cdot 10^{-4}$). Für die Molekulargewichte der direkt osmotisch gemessenen Fraktionen wurde in die Tabellen 3 bis 6 der osmotische Wert eingesetzt.

Tabelle 1. Bestimmung der K_m -Konstante durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen.

Präparat	Fraktion	M (osmot.)	η_{sp}/c_{gm}	$K_m \cdot 10^4$	Mittelwert
I	4	68000	3.65	0.535	0.513
	5	105000	5.2	0.50	
	7	175000	8.8	0.505	
II	3	45000	2.50	0.555	0.525
	4	71000	3.65	0.525	
	6	135000	6.8	0.505	
III	5	53000	2.85	0.537	0.518
	7	80000	4.1	0.512	
	8	107000	5.4	0.504	
IV	4	93000	4.6	0.47	0.482
	7	185000	8.7	0.495	

Ermittlung der Verteilungsfunktion. Um aus einer Fraktionierreihe (vgl. Tabelle 3 bis 6) die Verteilungsfunktion zu bestimmen, ist noch folgendes zu berücksichtigen. Aus der Häufigkeitsverteilungsfunktion

$$dn = h(P) dP \quad (2)$$

erhalten wir durch Multiplikation mit dem Polymerisationsgrad die Massenverteilungsfunktion¹⁾

$$dm = P h(P) dP. \quad (3)$$

Integrieren wir letztere über alle Polymerisationsgrade, so erhalten wir 1, da die Funktion auf 1 g Ausgangssubstanz bezogen ist. Integrieren wir Gleichung (3) von 0 bis P , so erhalten wir, wie früher ausgeführt²⁾, die integrale Verteilungsfunktion

$$\int_{P=0}^P dm = \int_{P=0}^P P h(P) dP. \quad (4)$$

Diese gibt die Gesamtmasse aller Moleküle an, deren Polymerisationsgrad kleiner als P ist, als Funktion von P . Differenzieren wir Gleichung (4) nach P , so bekommen wir wieder die Massenverteilungsfunktion (aus der sie durch Integration entstanden ist). Divi-

¹⁾ Genaueres steht in der Einleitung der voranstehenden Arbeit.

²⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379; **32** (1936) 27.

dieren wir letztere punktweise durch P , so erhalten wir die Häufigkeitsverteilungsfunktion.

Die Funktion (4) erhalten wir aus der Fraktionenreihe wie folgt. Ist der mittlere Polymerisationsgrad der n ten Fraktion P_n , so hat mit ziemlicher Annäherung die halbe Masse der Fraktion einen kleineren, die andere Hälfte einen größeren Polymerisationsgrad als P_n . Ferner enthalten die Fraktionen 1 bis $n-1$ alle Moleküle mit Polymerisationsgraden unter P_n . Summieren wir also die Massen der Fraktionen 1 bis $n-1$ und zählen die Hälfte der Fraktion n hinzu, so erhalten wir den zu P_n gehörenden Wert der Integralfunktion (4). Wenden wir dieses Verfahren der Reihe nach auf sämtliche Fraktionen an, so erhalten wir also eine Reihe von Wertepaaren der integralen Verteilungsfunktion. Diese Werte sind in der 3. Spalte der Tabellen 3 bis 6 angegeben.

In den Fig. 1 bis 4 sind nach den Tabellen zunächst die Integralkurven aufgezeichnet (linker Maßstab, I). Der Differentialquotient dieser Kurven, der durch Anlegen der Tangente graphisch bestimmt wurde, ist gleich der Massenverteilungsfunktion (rechter Maßstab, Kurve II), die in den hier untersuchten Fällen eine stark asymmetrische Maximumfunktion ergibt.

Die Fehlerquellen dieser Methode sind folgende:

1. Die Fraktionen sind im allgemeinen nicht völlig symmetrisch aufgebaut¹⁾, so daß der mittlere Polymerisationsgrad einer bestimmten Fraktion nicht massenmäßig genau in ihrer Mitte liegt. Diese Unsymmetrie ist jedoch nicht sehr groß und wird noch dadurch in ihrer Wirkung sehr eingeschränkt, daß jede Fraktion nur wenige Prozente der Gesamtmasse ausmacht. In den größten Fraktionen beträgt der hierdurch entstehende Fehler maximal 5% vom Polymerisationsgrad.

2. Die Fraktionen überschneiden sich etwas, so daß von zwei Nachbarfraktionen die kleinsten Moleküle der höheren kleiner sind als die größten der niederen. Sorgt man dafür, daß der Trennungsgang sehr gleichmäßig ist, und daß die Massen benachbarter Fraktionen sich nicht um größere Faktoren unterscheiden, so ist anzunehmen, daß diese Fehler sich gegenseitig weitgehend aufheben.

Man kann die Fehler, die hierdurch entstehen, gut nachkontrollieren, indem man ein und dieselbe Substanz zweimal fraktioniert unter weitgehender Veränderung der Anzahl und Masse der verschiedenen Fraktionen. Dieses wurde am Polystyrol II ausgeführt (vgl. Fig. 2). Man sieht, daß hierdurch kein Einfluß auf die Verteilungskurve ausgeübt wird. Man würde letztere durch die mit Kreisen bezeichneten Punkte genau so ziehen wie durch die mit Kreuzen bezeichneten.

¹⁾ Eine Berechnung der Verteilungsfunktionen von Fraktionen auf Grund der Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht wird in einer folgenden Arbeit gegeben.

III. Versuchsergebnisse.

Die untersuchten Polystyrole, die nach den in der Einleitung angegebenen Gesichtspunkten ausgewählt wurden, sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Die verwendeten Präparate.

Nr.	Herstellungsart	Umsatz %	η_{sp}/c_{gm}	$K_m \cdot 10^4$	\bar{P}
I	132°, 20% in Benzol	11	7.2	5.17	975
II	132°, 20% in Benzol	67	5.9	5.17	800
III	132°, 20% in Äthylbenzol	69	3.4	5.17	460
IV	140°, unverdünnt	60	9.2	4.8	1280

Das Ergebnis der Fraktionierungsversuche ist in den Tabellen 3 bis 6 enthalten. Die nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode berechnete integrale Verteilungsfunktion ist mit $\int^P dm$ bezeichnet. Die Massenverteilungsfunktionen (II) wurden, wie beschrieben, graphisch ermittelt. Die Funktionen sind in den Fig. 1 bis 4 dargestellt.

Tabelle 3. Fraktionierung von Polystyrol I ($P=975$).

Fraktion	%	$\int^P dm \cdot 10^2$	η_{sp}/c_{gmi}	P
1	1.6	0.8	0.83	155
2	2.1	2.65	1.71	320
3	4.9	5.15	2.75	515
4*	8.4	12.8	3.65	655
5*	24.1	29.3	5.2	1010
6	13.4	48.3	7.2	1350
7*	17.7	63.65	8.8	1680
8	22.3	83.85	11.1	2070
9	5.0	97.5	16.3	3050

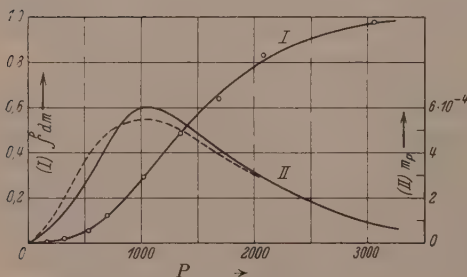


Fig. 1. Verteilungsfunktion von Polystyrol I.

I Integrale Verteilungsfunktion.

II Massenverteilungsfunktion
 — gemessen,
 ---- nach Gleichung (5) berechnet.

* Osmotisch gemessene Fraktionen.

Tabelle 4. Fraktionierung von Polystyrol II ($\bar{P}=800$).

Fraktion	%	$\int dm \cdot 10^2$	η_{sp}/c_{gm}	P
1. Fraktionierung (○).				
1	3.4	1.7	0.91	169
2	3.7	5.25	1.95	363
3*	7.3	10.75	2.50	433
4*	16.8	22.8	3.65	6.80
5	24.9	43.7	4.85	900
6*	9.9	61.6	6.8	1300
7	26.5	79.25	7.9	1470
8	7.5	96.25	12.0	2240
2. Fraktionierung (+).				
1	2.5	1.25	0.84	153
2	2.0	3.5	1.81	335
3	8.3	8.65	2.14	400
4	5.6	15.6	3.02	5.65
5	5.2	21.0	3.32	620
6	13.3	30.25	3.80	710
7	7.5	39.65	4.91	910
8	12.8	50.8	5.32	990
9	13.6	64.0	6.85	1280
10	5.5	73.55	7.42	1390
11	19.6	86.2	9.48	1760
12	4.1	97.95	13.35	2480

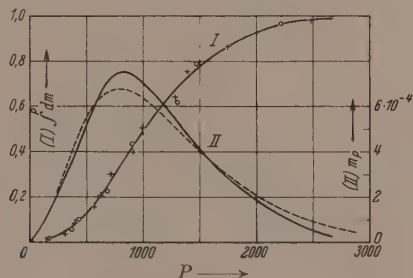


Fig. 2. Verteilungsfunktionen von Polystyrol II.

Tabelle 5. Fraktionierung von Polystyrol III ($\bar{P}=460$).

Fraktion	%	$\int dm \cdot 10^2$	η_{sp}/c_{gm}	P
1	2.0	1.0	0.26	48
2	9.1	6.55	1.22	227
3	7.5	14.85	1.85	345
4	14.8	26.0	2.50	465
5*	10.0	38.4	2.85	510
6	8.8	47.8	3.3	615
7*	21.5	62.95	4.1	770
8*	14.6	81.0	5.4	1030
9	5.5	91.5	6.2	1150
10	6.2	96.9	8.1	1510

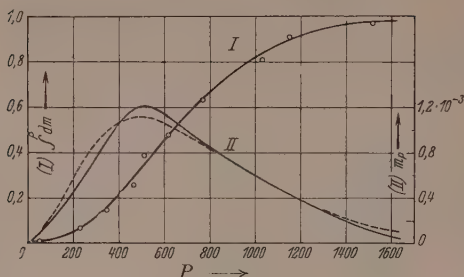


Fig. 3. Verteilungsfunktionen von Polystyrol III.

Tabelle 6. Fraktionierung von Polystyrol IV ($P=1280$).

Fraktion	%	$\int dm \cdot 10^2$	η_{sp}/c_{gm}	P
1	2.3	1.15	0.51	102
2	4.4	5.5	2.46	495
3	5.2	9.3	3.70	740
4*	6.1	14.95	4.6	900
5	12.4	24.2	6.0	1210
6	7.3	37.1	7.2	1450
7*	23.7	49.5	8.7	1780
8	15.3	69.1	10.5	2110
9	8.3	80.85	12.3	2610
10	10.1	90.05	15.5	3110
11	4.9	97.55	19.4	3880

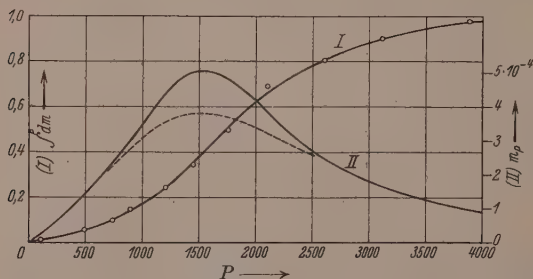


Fig. 4. Verteilungsfunktionen von Polystyrol IV.

Vergleichen wir die Kurven II aus den vier Figuren, mit den in der vorangegangenen Arbeit für gleichmäßige Koppelung angegebenen Kurven (Fig. 2 und 3 jener Arbeit), so ist eine gute Übereinstimmung mit den für den Koppelungsgrad 2 erhaltenen Verteilungen festzustellen. Diese gehorchen der Gleichung

$$m_P = -\frac{1}{2} \ln^3 \alpha P^2 \alpha^P. \quad (5)$$

In den Fig. 1 bis 4 sind die nach Gleichung (5) berechneten Kurven gestrichelt eingezeichnet. Zur Berechnung mußte der Wert von α ermittelt werden. Hierzu dient Gleichung (30) der vorangegangenen Arbeit, derzufolge

$$-\ln \alpha = k/P_{\max} \quad (6)$$

ist. Für den Koppelungsgrad k wurde 2 eingesetzt. P_{\max} ist der Polymerisationsgrad des Maximums.

Die Übereinstimmung der gefundenen und der gemessenen Kurven ist befriedigend¹⁾. Die geringe Abweichung bei kleineren Polymerisationsgraden ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ein Teil der kleineren Moleküle in die höheren, zuerst ausgefallenen Fraktionen geht, und infolgedessen die Massen der niederen Fraktionen etwas zu klein werden.

Die Versuche ergeben also, daß bei der thermischen Polymerisation des Styrols einheitliche Koppelung mit dem Koppelungsgrad 2 eintritt. Jedes Molekül eines Polymerisates ist demnach aus zwei Primärketten zusammengesetzt. Dies kann, wie in der vorangegangenen Arbeit auseinandergesetzt wurde, in zwei Weisen zustande kommen: Entweder dadurch, daß die Ketten nach zwei Seiten wachsen (z. B. über Diradikale als Zwischenstufen), oder daß immer zwei Ketten, von denen jede nur in einer Richtung wächst, durch Zusammenwachsen das endgültige Molekül ergeben. Auf Grund der bisherigen Versuche kann zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht entschieden werden.

Eine Entscheidung könnte getroffen werden, wenn man abzählt, wieviel Primärakte auf 1 Molekül entfallen. Im ersten Fall kommt auf 1 Molekül ein Primärakt, im zweiten Fall zwei. Regt man also die Polymerisation mit einer abgezählten Anzahl von Primärakten an und bestimmt die Menge der dadurch entstandenen Makromoleküle, so ist eine Entscheidung zwischen den beiden Fällen möglich.

In früheren Arbeiten wurden Verteilungskurven für Polyisobutylen und Polystyrol mitgeteilt, die uneinheitlicher als die hier gefundenen sind und besser mit den Verteilungen übereinstimmen, die ohne Koppelung entstehen. Beim Polystyrol konnten wir nachträglich feststellen, daß die Temperatur nicht in allen Teilen des Rohres, in dem polymerisiert wurde, übereinstimmte, auch unterlag die Temperatur zeitlichen Schwankungen. Diese Fehler wurden bei der Herstellung der hier benutzten Präparate vermieden, indem die Polymerisation in dem früher beschriebenen Thermostaten²⁾ vorgenommen wurde.

¹⁾ Polystyrol II müßte etwas uneinheitlicher sein als Polystyrol I, da in den späteren Stadien der Polymerisation kürzere Ketten entstehen wie am Anfang. Es wurde jedoch in einer früheren Arbeit (Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379) gezeigt, daß die Verteilungsfunktion hierdurch nicht sehr stark beeinflusst wird.

²⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I.

IV. Molekulargewichtsbestimmungen unter Berücksichtigung der Verteilungsfunktionen.

Am sichersten geschieht die Molekulargewichtsbestimmung eines makromolekularen Stoffes mit Hilfe des osmotischen Druckes¹⁾. Im Gebrauch handlicher und daher für große Reihenmessungen besonders gut geeignet ist die viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung nach STAUDINGER. Praktisch geht man so vor, daß man die viscosimetrischen Messungen nach Gleichung (1) auswertet und die K_m -Konstanten osmotisch bestimmt, wie es in dieser und den vorangegangenen Arbeiten geschehen ist. Nun entsteht bei derartigen Messungen leicht eine Fehlerquelle dadurch, daß bei wachsender Polymolekularität das viscosimetrische Molekulargewicht im Verhältnis zum mittleren (osmotischen) Molekulargewicht ansteigt. K_m -Konstanten, die man an Fraktionen bestimmt, kann man daher nicht ohne weiteres auf Polymerisate anwenden. Den Fehler kann man eliminieren, wenn man die Verteilungsfunktion h von Fraktionen und Polymerisaten kennt, denn wie früher nachgewiesen wurde²⁾, ist das Verhältnis des viscosimetrischen und des mittleren Polymerisationsgrades durch die Gleichung

$$P_{\eta}/\bar{P} = \frac{\int_0^{\infty} h(P) dP}{\int_0^{\infty} P^2 h(P) dP} \quad (7)$$

gegeben. Nun ist bei einer Fraktion³⁾ dieses Verhältnis gleich 1.05, also, wenn wir mit k_m die Konstante eines einheitlichen Stoffes, mit K_m die Konstante einer Fraktion bezeichnen, ist

$$k_m = K_m/1.05. \quad (8)$$

Andererseits ist, wie in der vorangegangenen Arbeit nachgewiesen wurde, für Polymerisate mit dem Koppelungsgrad 2

$$K_m = 1.5 k_m, \quad (9)$$

wobei K_m die Konstante eines Polymerisates ist. Zur Umrechnung der aus Fraktionen ermittelten Konstanten in die von Polymerisaten gilt also

$$\bar{K}_m = 1.43 K_m. \quad (10)$$

Das Molekulargewicht von Polymerisaten ist demnach aus der Viscosität nach der Gleichung

$$\bar{M} = \frac{1}{1.43 K_m} \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \quad (11)$$

¹⁾ Ein Vergleich des osmotischen Druckes mit der Ultrazentrifuge ist bei G. V. SCHULZ (Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317) durchgeführt. ²⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. ³⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **41** (1939) 466.

auszurechnen, wobei K_m die unmittelbar an Fraktionen osmotisch bestimmte Konstante ist.

Man könnte die \bar{K}_m -Konstanten auch durch direkten Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen an Polymerisaten ermitteln. Das ist jedoch mit einer gewissen Unsicherheit verknüpft, da die niederen Anteile in Polymerisaten durch die Membran diffundieren können. Bei den Verteilungen, die in dieser Arbeit für Polystyrole ermittelt wurden, wird allerdings der hierdurch verursachte Fehler vom Polymerisationsgrad 1000 ab meistens zu vernachlässigen sein. Wir fanden z. B. für das unfraktionierte Polystyrol IV auf osmotischem Wege das Molekulargewicht 145000, das von dem viscosimetrischen (134000) nicht stark abweicht. Wegen der Diffusion der niedersten Anteile wird das osmotische Molekulargewicht immer eher etwas zu hoch ausfallen.

In den bisherigen Veröffentlichungen wurden für die \bar{K}_m -Konstanten etwas andere Werte angegeben als in der vorliegenden Arbeit. Da in einer früheren Arbeit angenommen wurde, daß die K_m -Konstanten von Fraktionen 20% größer sind als die eines einheitlichen Stoffes, und da bisher bei der Ableitung der Verteilungsfunktion von Polymerisaten die Koppelung noch nicht berücksichtigt wurde, wodurch an Stelle von Gleichung (9) die Beziehung $K_m = 2 k_m$ trat, wurde zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes von Polymerisaten

$$(\bar{K}_m = 1.6 K_m)$$

angenommen. Die auf diesem Wege berechneten Polymerisationsgrade sind um etwa 10% zu niedrig. In den späteren Arbeiten über Polystyrole werden die in den Gleichungen (8) bis (11) angegebenen Zahlenverhältnisse benutzt werden, die jetzt auf Grund einer eingehenderen Kenntnis der Verteilungsfunktionen aufgestellt werden konnten. In Tabelle 7 sind einige dieser Konstanten zusammengestellt.

Tabelle 7. Charakteristische Konstanten von unter Stickstoff polymerisierten Polystyrolen (Wärmepolymerisate).

Polymerisations- temperatur °C	η_{sp}/c_{gm}	$K_m \cdot 10^4$	$\bar{K}_m \cdot 10^4$	\bar{P}
20	131	1.5	2.15	5900
80	30.7	0.61	0.87	3400
100.5	17.2	0.57	0.815	2020
132	11.3	0.51	0.73	1490
140	9.2	0.48	0.69	1280

Die gegenseitige Beeinflussung der Valenzen im Kohlenstoffatom.

Von

Th. Förster.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 39.)

Die Festigkeit der Bindung irgendeines Atoms an ein Kohlenstoffatom ist, wie durch zahlreiche unabhängige Untersuchungen bekannt ist, von dessen Nachbarbindungen abhängig. Insbesondere Mehrfachbindungen und gespannte Einfachbindungen verursachen starke Unterschiede gegenüber normalen Einfachbindungen. Diese Erscheinungen können im Rahmen der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Valenz auf die Besonderheit der Elektronenstruktur des vierwertigen Kohlenstoffes zurückgeführt und erklärt werden. Mit der SLATERSchen Annahme lokalisierter Bindungen ergibt die HEITLER-LONDONSche Theorie unter Verwendung bereits vorliegender Modellkonstanten eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Die Behandlung der Ringspannungserscheinungen führt zu präziseren Aussagen als denen der klassischen BAEYERSchen Spannungstheorie.

§ 1. Empirische Grundlagen.

Innerhalb des chemischen Erfahrungsbereiches hat sich die Vorstellung bewährt, daß in den Molekülen im wesentlichen nur Kräfte zwischen valenzmäßig unmittelbar aneinander gebundenen Atomen wirksam sind. Die Untersuchung der Molekülschwingungen in den Ultrarot- und RAMAN-Spektren hat dies bestätigt, indem sie ergeben hat, daß die Kräfte, die einer Abstandsänderung gebundener Atome entgegenwirken, weit größer sind als die zwischen nicht miteinander gebundenen Atomen. Die moderne quantenmechanische Valenztheorie hat zu einem Verständnis des eigenartigen Absättigungsmechanismus dieser Kräfte geführt, auf den dies zurückzuführen ist.

Es ist jedoch eine allgemeine Erfahrung der Chemie, daß trotzdem in vielen Fällen die verschiedenartigen Bindungen, die von einem mehrwertigen Atom ausgehen, nicht unabhängig voneinander sind, sondern sich wechselseitig beeinflussen. Auch dies ist neuerdings durch ultrarot- und RAMAN-spektroskopische Untersuchungen bestätigt worden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die den meisten Bindungen eigentümlichen Valenzschwingungsfrequenzen unter dem Einfluß von Substitutionen an benachbarten Bindungen oft be-

trächtliche Änderungen erfahren, die nur durch analoge Veränderungen in den zugehörigen Valenzkräften erklärt werden können.

Auf diese Zusammenhänge hat vor allem KOHLRAUSCH auf Grund seiner zahlreichen RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen hingewiesen¹⁾. Analoge Untersuchungen im photographischen Ultrarot sind von MECKE, GÄNSWEIN und VIERLING²⁾ sowie von HERZBERG, PATAT und VERLEGER³⁾ unternommen worden.

Beträchtliche Frequenzänderungen zeigen sich insbesondere bei Halogensubstitution, bei Einführung von Doppel- oder Dreifachbindungen sowie unter dem Einfluß von Ringspannung⁴⁾. Besonders deutlich sind sie an den *CH*-Valenzschwingungsfrequenzen organischer Moleküle zu beobachten, die sonst, in gleichen Bindungsverhältnissen, ziemlich übereinstimmende Werte haben. Die Änderungen durch Halogensubstitution sind wahrscheinlich komplizierter Natur, da bei ihnen außer den normalen chemischen Valenzkräften noch elektrostatische Kräfte wirksam sind. Wir wollen uns hier im wesentlichen auf die Betrachtung von Kohlenwasserstoffen beschränken, bei denen Kräfte dieser Art wegen der praktisch gleichen Elektronenaffinitäten der beteiligten Atome nur eine untergeordnete Rolle spielen. Vor allem sollen die Einflüsse benachbarter Mehrfachbindungen und gespannter Einfachbindungen betrachtet werden.

Der erstgenannte dieser Effekte zeigt sich recht deutlich bei der Betrachtung der höchsten RAMAN-Frequenzen der Kohlenwasserstoffe, die, wenn man von einigen Unregelmäßigkeiten in den ersten Gliedern der homologen Reihen absieht, ziemlich übereinstimmend folgende Werte haben:

Paraffine	2960 cm ⁻¹
Olefine und aromatische Kohlenwasserstoffe	3070 cm ⁻¹
Acetylene	3310 cm ⁻¹

(Der Zusammenstellung sind die Werte aus LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen zugrunde gelegt.)

Es zeigt sich ein deutlicher Anstieg in den Frequenzen unter dem Einfluß mehrfacher Bindungen, der keineswegs kinematisch

¹⁾ Vgl. etwa K. W. F. KOHLRAUSCH, Der SMEKAL-RAMAN-Effekt (Struktur der Materie, XII). Springer 1931. S. 156ff. ²⁾ R. MECKE und O. VIERLING, Z. Physik **96** (1935) 559; **99** (1936) 204. P. GÄNSWEIN und R. MECKE, Z. Physik **99** (1936) 189. ³⁾ G. HERZBERG, F. PATAT und H. VERLEGER, Z. Physik **102** (1936) 1. ⁴⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Berl. Ber. **69** (1936) 729. K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, Mh. Chem. **70** (1937) 44, 377; Z. Elektrochem. **43** (1937) 282.

durch die veränderten Massen gedeutet werden kann, sondern nur durch eine Zunahme der Bindungskräfte oder genauer der elastischen rücktreibenden Kräfte der CH -Bindungen. Da diese den Frequenzquadraten proportional sind, errechnet man für sie Zunahmen von 6 bzw. 25% unter dem Einfluß einer benachbarten Doppel- oder Dreifachbindung. Man sieht aus diesen Zahlen, daß es sich um recht wesentliche Beträge handelt.

Der Einfluß der Ringspannung auf die Bindungsfrequenzen geht am besten aus Fig. 1 hervor, die einer Arbeit von KOHLRAUSCH und SKRABAL¹⁾ entnommen ist. Deutlich erkennbar ist der Anstieg der bei etwa 3000 cm^{-1} auftretenden Frequenzen der CH -Bindung beim Übergang vom praktisch ungespannten 5-Ring zum 4- und

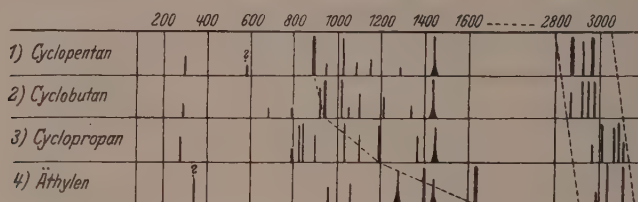


Fig. 1. RAMAN-Spektren verschiedener gespannter Ringe
(abgeleitet aus den Spektren von Derivaten).

3-Ring. Das Äthylen, bei dem wir die gleiche Erscheinung der benachbarten Doppelbindung zugeschrieben haben, läßt sich in diese Reihe einfügen, wenn man es formal als 2-Ring auffaßt.

Diesem Anstieg der Frequenzen und damit auch der rücktreibenden Kräfte in den Außenbindungen der Ringe geht nach KOHLRAUSCH und SEKA parallel eine Verringerung der Kräfte innerhalb der Ringe, die sich ebenfalls in den zugehörigen Schwingungsfrequenzen äußert. Dies ist allerdings erst erkennbar, wenn man berücksichtigt, daß auch die kinematischen Bedingungen für diese Schwingungen von der Gliedzahl abhängen. Einer genauen Berechnung der Kraftkonstanten stehen allerdings Schwierigkeiten entgegen, die sich aus der Wechselwirkung mit den Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppen ergeben.

Aus den Änderungen der für die Schwingungen maßgebenden rücktreibenden Kräfte ist von den genannten Autoren auf entsprechende

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. Elektrochem. **43** (1937) 288.

Änderungen in der gesamten Bindungsenergie (Dissoziationsenergie) geschlossen worden. Da dieser Zusammenhang nicht so unmittelbar ist, wie es bei oberflächlicher Betrachtung scheint, soll über ihn einiges gesagt werden. Die Größe der rücktreibenden Kraft ist bestimmt durch die Krümmung der Kurve: Energie als Funktion des Bindungsabstandes an der Stelle des Minimums, das Maß für diese Krümmung ist die sogenannte Valenzkraftkonstante. Die Bindungsenergie ergibt sich hingegen aus der absoluten Tiefe dieses Minimums. Exakte Proportionalität zwischen diesen beiden Größen bestünde natürlich nur dann, wenn die Energiekurven in den zu vergleichenden Fällen in dem Sinne ähnlich wären, daß sie durch Änderung des Energiemaßstabes auseinander hervorgingen. Dies mag aber höchstens angenähert der Fall sein.

Ferner tritt in manchen Fällen, z. B. dann, wenn die übernächste Bindung eine Doppelbindung ist, eine Erniedrigung der zur Dissoziation notwendigen Energie ein, indem nämlich das eine der entstehenden Radikale infolge quantenmechanischer Resonanz stabilisiert wird^{1) 2)}. In der Umgebung der Gleichgewichtslage des undissoziierten Moleküls macht sich diese Erscheinung noch nicht bemerkbar, ist daher auch in den Molekülschwingungen nicht zu erkennen. Hier ist also der behauptete Zusammenhang überhaupt nicht vorhanden. Derselbe kann auch die Tendenz zur Abspaltung homöopolar gebundener Atome, als Ionen, die z. B. bei den Wasserstoffatomen des Acetylens vorhanden ist, aus den Schwingungsfrequenzen nicht erkannt werden.

Abgesehen von solchen Sonderfällen und unter Betonung des qualitativen Charakters wird man aber den Zusammenhang zwischen den Valenzkraftkonstanten der Molekülschwingungen und der chemischen Bindefestigkeit benutzen dürfen.

Mit Hilfe der quantenmechanischen Theorie der chemischen Bindung soll nun versucht werden, die hier betrachteten Störungseinflüsse zwischen den einzelnen Bindungen wiederzugeben.

§ 2. Allgemeine Berechnungsmethode.

Die quantenmechanische Valenztheorie soll in der Form benutzt werden, in der sie ursprünglich von HEITLER und LONDON³⁾ entwickelt worden ist, aber unter Verwendung der von SLATER⁴⁾ ein-

¹⁾ TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **43** (1937) 667. ²⁾ E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 841. ³⁾ W. HEITLER und F. LONDON, Z. Physik **44** (1927) 455. ⁴⁾ J. C. SLATER, Physic. Rev. **38** (1931) 1109.

geführten Näherung, welche die Elektronen paarweise in Bindungen lokalisiert betrachtet. Die Bevorzugung dieser Methode gegenüber einer anderen, die von HUND¹⁾ und MULLIKEN²⁾ entwickelt worden ist, geschieht nur aus dem äußerlichen Grunde, daß die in ihr auftretenden Konstanten durch die Arbeiten anderer Autoren empirisch einigermaßen bestimmt worden sind. Eine Behandlung nach der anderen Methode wäre durchaus möglich.

In der SLATERSchen Theorie wird folgender Näherungsausdruck für die Energie eines Systems valenzmäßig gebundener Atome benutzt:

$$W = \sum_{k>l} Q_{kl} + \sum_{k,k'} J_{kk'} - 1/2 \cdot \sum_{\substack{k>l \\ k \neq k'}} J_{kl}. \quad (1)$$

Hier sind Q_{kl} und J_{kl} die sogenannten COULOMB- und Austauschintegrale, die in folgender Weise aus dem Störungsanteil H' des HAMILTON-Operators und den Eigenfunktionen einzelner Valenzelektronen an den isolierten Atomen gebildet sind:

$$Q_{kl} = \iint \psi_k^2(1) H' \psi_l^2(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (2)$$

$$J_{kl} = \iint \psi_k(1) \psi_l(2) H' \psi_l(1) \psi_k(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (2')$$

Als Störungsanteil ist hierbei derjenige Teil des HAMILTON-Operators aufzufassen, der in den Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen nicht berücksichtigt ist. Es ist darin also die Wechselwirkung der Valenzelektronen untereinander enthalten (soweit diese nicht durch eine Modifikation des atomaren Zentralfeldes darstellbar und schon in den Eigenfunktionen zum Ausdruck gebracht ist), ferner die der Atomrümpfe untereinander und die der Rümpfe mit den Valenzelektronen benachbarter Atome.

In vielen Fällen gehören von den hier einzusetzenden Eigenfunktionen mehrere zur gleichen Energie. Dies ist z. B. für p -Elektronen der Fall, ferner ist die Energiedifferenz gegenüber den s -Elektronen mitunter so gering, daß auch diese als dazugehörig betrachtet werden müssen (Kohlenstoffatom). In solchen Fällen, in denen man von Entartung spricht, sind ohne Berücksichtigung der Störung beliebige Linearkombinationen der ursprünglichen Eigenfunktionen diesen gleichberechtigt. Unter Berücksichtigung der Störung sind

¹⁾ F. HUND, Z. Physik **51** (1928) 759; **73** (1931) 1. ²⁾ R. S. MULLIKEN, Physic. Rev. **32** (1928) 186, 761.

diejenigen Linearkombinationen die richtigen, die, in den durch Gleichung (1) gegebenen Ausdruck eingesetzt, einen Extremalwert ergeben, und zwar ein Minimum, wenn es sich darum handelt, den Grundzustand des Systems zu bestimmen.

Von den Summen in (1) ist die erste über alle Paare von Eigenfunktionen zu erstrecken, die überhaupt mit Elektronen besetzt sind. Die zweite umfaßt alle diejenigen Paare (kk'), die von Elektronen mit gegenseitig abgesättigtem Spin besetzt sind, zwischen denen also Valenzbetätigung besteht. Die dritte Summe erstreckt sich über alle übrigen Paare. Für die weitere Behandlung erweist es sich nun als zweckmäßig, die halbe Summe der Austauschintegrale gebundener Paare zu der zweiten Summe zu addieren und von der dritten zu subtrahieren. Man erhält dann

$$W = 3/2 \sum_{k, k'} J_{kk'} + \sum_{k > l} Q_{kl} - 1/2 \sum_{k > l} J_{kl}. \quad (1')$$

Diese Schreibweise, die von PENNEY¹⁾ eingeführt worden ist, bietet bei Atomen mit voll besetzten p -Unterschalen, wie C und N , gewisse Vorteile gegenüber (1). Im Falle von Entartung hängen nämlich die COULOMB- und Austauschintegrale von der Art der Linearkombinationen ab. Jedoch sind die Summen über die COULOMB- bzw. Austauschintegrale aller Eigenfunktionen eines solchen Atoms mit irgendeiner eines anderen Atoms hiervon unabhängig und nur noch Funktionen des Atomabstandes. Das zweite und dritte Glied von (1') enthalten die Integrale nur in Form solcher Summen, so daß die Art der Linearkombination nur in das erste Glied eingeht.

Von der unmittelbaren Wechselwirkung der Elektronen an nicht unmittelbar miteinander gebundenen Atomen wollen wir in (1') absehen, da, wie bereits erwähnt, diese verhältnismäßig klein sind. Grund hierfür ist erstens, daß die Abstände größer sind als zwischen gebundenen Atomen, und die Integrale (2) und (2') rasch mit der Entfernung abfallen. Außerdem geben zweite und dritte Summe von (1') Beiträge verschiedenen Vorzeichens, die sich gerade dann ziemlich gut zu kompensieren scheinen, wenn das eine der beteiligten Atome ein Kohlenstoffatom ist²⁾. Die Glieder der ersten Summe, deren Beiträge im übrigen ausschlaggebend sind, treten nur zwischen unmittelbar gebundenen Atomen auf.

¹⁾ W. C. PENNEY, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 734. ²⁾ Vgl. H. HELLMANN, Einführung in die Quantenchemie. Leipzig und Wien 1937. S. 274.

Mit diesen Vernachlässigungen läßt sich dann auch die Energie des Moleküls in die Beiträge einzelner Bindungen zwischen den Valenzen k und k' zerlegen:

$$W = \sum_k W_k, \quad W_k = W_k^0 + 3/2 J_{kk'}. \quad (3)$$

Für den Bindungsabstand ist die Größe W_k^0 , welche die Beiträge aus der zweiten und dritten Summe von (1') umfaßt, eine Konstante, während $J_{kk'}$ noch in der angegebenen Weise von der speziellen Linearkombination der beteiligten Eigenfunktionen abhängt.

Über die Gültigkeitsgrenzen des ganzen Verfahrens möge noch einiges gesagt werden. Es sind hierin die in derartigen Rechnungen üblichen Vernachlässigungen der von der Nichtorthogonalität zu verschiedenen Atomen gehöriger Eigenfunktionen herrührender Beiträge gemacht worden. Bedenklicher ist die Voraussetzung der Spinabsättigung, die nur dann gerechtfertigt ist, wenn, in der Sprache der Chemie ausgedrückt, eindeutig ein bestimmtes Valenzbild als das richtige angegeben werden kann. Auf Fälle, in denen dies nicht mehr möglich ist, wird in § 5 bei der Behandlung stark gespannter Ringsysteme noch eingegangen werden.

§ 3. Das Valenzsystem des Kohlenstoffatoms.

In seinem 4-wertigen Zustand besitzt das Kohlenstoffatom ein $2s$ - und drei $2p$ -Valenzelektronen. Die Eigenfunktionen lassen sich in brauchbarer Näherung durch folgende analytische Ausdrücke darstellen:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{2s} &= \frac{x'^{5/2}}{\sqrt{3}\pi} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \cdot e^{-x\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \\ \psi_{2p\sigma_x} &= \frac{x'^{5/2}}{\sqrt{\pi}} x e^{-x\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \\ \psi_{2p\sigma_y} &= \frac{x'^{5/2}}{\sqrt{\pi}} y e^{-x\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \\ \psi_{2p\sigma_z} &= \frac{x'^{5/2}}{\sqrt{\pi}} z e^{-x\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

x, y, z sind die auf den Kern bezogenen Elektronenkoordinaten, x und x' sind Konstanten, welche die Ausdehnung der Eigenfunktionen bestimmen. Sämtliche Funktionen sind zueinander orthogonal und auf 1 normiert, d. h.

$$\int \psi_k \psi_l d\tau = \begin{cases} 0, & k \neq l \\ 1, & k = l. \end{cases}$$

Die durch die s -Eigenfunktion gegebene räumliche Ladungsverteilung ist kugelsymmetrisch, während die der σ -Eigenfunktion

nur axialsymmetrisch zu den zugehörigen Koordinatenachsen sind. Schnitte durch die Ladungsverteilungen sind in Fig. 2 unter *a* und *d* dargestellt. Wegen der strengen Entartung der σ -Eigenfunktionen untereinander, zu der noch die angenäherte der *s*-Eigenfunktion mit diesen hinzukommt, sind die richtigen Eigenfunktionen nicht die ursprünglichen (4), sondern irgendwelche Linearkombinationen, Aus der analytischen Form der σ -Eigenfunktionen ist erkennbar, daß sie sich bei Raumdrehungen wie Vektoren transformieren. Eine beliebige Linearkombination derselben ist daher wieder eine solche,

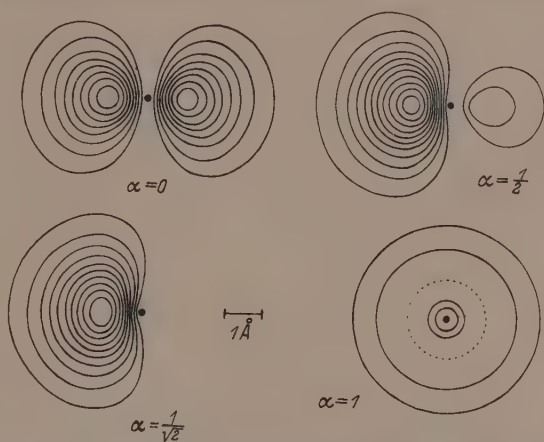


Fig. 2. Ladungsverteilung der Elektroneneigenfunktion $a\psi_{2s} + \sqrt{1 - a^2}\psi_{2p\sigma}$ für verschiedene Werte von a . (Die Kurven verbinden Punkte gleicher Ladungsdichte.)

nur mit einer im Raum anders orientierten Symmetrieachse k . Unter Hinzufügung des *s*-Anteils erhält man als vollständige Linearkombinationen die vier Funktionen:

$$\psi_k = a_k \psi_s + \sqrt{1 - a_k^2} \psi_{\sigma k} \quad (5)$$

Die Zusammensetzung dieser gemischten Eigenfunktionen aus *s*- und σ -Anteil ist durch die stets positiven Koeffizienten a_k bestimmt. Für einige Werte dieser Koeffizienten sind die Ladungsverteilungen in Fig. 2 dargestellt. Während die Normierung der Eigenfunktionen schon durch die Schreibweise erreicht ist, gibt die Forderung der gegenseitigen Orthogonalität (wieder unter Benutzung der Vektoreigenschaft der σ -Funktionen) die sechs Bedingungsgleichungen

$$a_k a_l + \sqrt{1 - a_k^2} \sqrt{1 - a_l^2} \cos(kl) = 0 \quad k \neq l. \quad (6)$$

Dabei bezeichnet (kl) den Winkel zwischen den Symmetrieachsen der Eigenfunktionen k und l .

Da die Größen α_k offenbar allein nicht ausreichen, um diese sechs Bedingungsgleichungen zu erfüllen, müssen noch zwei Beziehungen zwischen den Winkeln (kl) bestehen. Diese lassen sich aus den Gleichungen (6) leicht erkennen. Es ist nämlich $\cos(kl)$ ein Produkt aus einer Funktion von α_k allein und der gleichen Funktion von α_l und daher

$$\cos(12) \cdot \cos(34) = \cos(13) \cdot \cos(24) = \cos(14) \cdot \cos(23). \quad (7)$$

Zu vorgegebenen Richtungen k , die diesen Bedingungen genügen, lassen sich aus den Gleichungen (6) die α_k berechnen, wodurch die Eigenfunktionen bestimmt sind. Andererseits genügen auch die Winkel (kl) allein nicht zur Erfüllung der Gleichungen (6), denn die gegenseitige Orientierung von vier Raumrichtungen enthält fünf Parameter, während sechs Gleichungen zu erfüllen sind. Es muß also noch eine Gleichung für die α_k allein bestehen, und zwar folgert man daraus, daß Gleichung (5) eine Orthogonaltransformation der ψ_k darstellt:

$$\sum_k \alpha_k^2 = 1. \quad (8)$$

Diese Gleichung bedeutet, daß die s -Anteile aller vier Eigenfunktionen insgesamt den Betrag 1 ergeben, der durch die Beteiligung einer einzigen s -Eigenfunktion festgelegt ist. Das Bestehen von Gleichung (8) ist die eigentliche Ursache für die gegenseitige Beeinflussbarkeit der Valenzen des Kohlenstoffatoms und damit für die uns interessierenden Erscheinungen.

Es soll nun die in irgendeinem Molekül vorliegende Bindung eines Kohlenstoffatoms an seine Nachbarn betrachtet werden, deren Eigenfunktionen wir mit k' bezeichnen, derart, daß jeweils eine Bindung zwischen den Eigenfunktionen k und k' besteht. Das nach Gleichung (2') zu bildende Austauschintegral $J_{kk'}$ hängt über die Eigenfunktion ψ_k von dem Parameter α_k ab, ferner infolge der Richtungsabhängigkeit des σ -Anteiles von ψ_k auch noch von dem Winkel zwischen der Symmetrieachse k der Eigenfunktion und der Richtung nach dem Bindungspartner, den wir mit δ_k bezeichnen wollen. Die Art dieser Abhängigkeit wird erkennbar, wenn wir den σ -Anteil von ψ_k unter Verwendung der Vektortransformationseigenschaft in die Richtung nach dem Bindungspartner transformieren. Es ergibt sich dann

$$\psi_k = \alpha_k \psi_s + \sqrt{1 - \alpha_k^2} \cos \delta_k \psi_{\sigma k'} + \sqrt{1 - \alpha_k^2} \sin \delta_k \psi_{\pi k'}. \quad (9)$$

Hier treten die Funktionen $\psi_{\sigma k'}$ und $\psi_{\pi k'}$ neu auf, sie stellen σ -Eigenfunktionen bezüglich der Richtungen nach den Bindungspartnern k' bzw. senkrecht dazu dar. Nunmehr läßt sich das in Gleichung (2') definierte Austauschintegral $J_{kk'}$ folgendermaßen zerlegen:

$$J_{kk'} = \alpha_k^2 N_{ss}^{k'} + 2\alpha_k \sqrt{1 - \alpha_k^2} \cos \delta_k N_{s\sigma}^{k'} + (1 - \alpha_k^2) \cos^2 \delta_k N_{\sigma\sigma}^{k'} + (1 - \alpha_k^2) \sin^2 \delta_k N_{\pi\pi}^{k'}. \quad (10)$$

Die hier auftretenden Integrale sind unabhängig von α_k und δ_k und folgendermaßen definiert:

$$N_{\mu\nu}^{k'} = - \iint \psi_{\mu}(1) \psi_{k'}(2) H' \psi_{\nu}(2) \psi_{k'}(1) d\tau_1 d\tau_2.$$

Die Indices μ und ν bezeichnen s -, σ - oder π -Eigenfunktionen, wobei jedoch zu beachten ist, daß wegen der Axialsymmetrie des HAMILTON-Operators $H' N_{\sigma\pi} = N_{s\pi} = 0$ ist. Der Index k' soll daran erinnern, daß die Integrale noch von der Natur des Bindungspartners abhängen. Für Wasserstoffatome als Bindungspartner des Kohlenstoffatoms sind die Integrale teils berechnet teils aus spektroskopischen Daten bestimmt worden. Am zuverlässigsten dürfte das von PENNEY¹⁾ eingeführte System von Zahlenkoeffizienten sein:

$$\left. \begin{aligned} N_{ss} &= -2.0 \text{ Volt}, & N_{s\sigma} &= -2.1 \text{ Volt}, & N_{\sigma\sigma} &= -2.2 \text{ Volt}, \\ N_{\pi\pi} &= 0.6 \text{ Volt}. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Ähnliche Werte werden die Integrale auch für die Bindung anderer Atome haben, deren Bindungsenergie an Kohlenstoff sich von derjenigen der CH -Bindung nicht wesentlich unterscheidet. (Für unsere Betrachtungen kommen nur Elemente der ersten und zweiten Periode des periodischen Systems in Betracht.) Insbesondere die Vorzeichen der Integrale (11) werden auch in anderen Fällen richtig sein.

Mit dem Austauschintegral $J_{kk'}$ läßt sich nach Gleichung (3) die Bindungsenergie berechnen. Zuvor ist aber noch zu klären, welche Werte für die Parameter α_k und δ_k einzusetzen sind. Durch diese sind erstens die Valenzeigenfunktionen des Kohlenstoffatoms, zweitens die Lagen der Nachbaratome bestimmt. Erstere sind gemäß der Anwendungsvorschrift für Gleichung (3) so zu bestimmen, daß bei jeder räumlichen Lage der Nachbaratome $\Sigma J_{kk'}$ ein Minimum wird. Für beliebige Lagen der Nachbaratome interessiert die Energie nur dann, wenn es sich darum handelt, die Deformationsschwingungen des Moleküls zu berechnen, oder wenn die Anordnung jener Atome durch Ring-

1) W. G. PENNEY, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 734.

schluß in der Ebene vorgeschrieben ist. In acyclischen Verbindungen dagegen sind alle Atome genügend beweglich, um in ihrer Gleichgewichtslage den Zustand niedrigster Energie annehmen zu können. Das gleiche gilt auch für cyclische Verbindungen, die frei drehbare Bindungen besitzen und so große Gliedzahl, daß die Ringanordnung aus der Ebene heraustreten kann. Diese spannungsfreien Ringsysteme sind den acyclischen Systemen analog zu behandeln. In beiden Fällen sind alle Parameter α_k und δ_k so zu wählen, daß das absolute Minimum von $\Sigma J_{kk'}$ erhalten wird.

Es ist zwar physikalisch nicht ganz folgerichtig, aber formal bequem, die Variation der Winkel δ_k in diesem Falle zuerst vorzunehmen, da dies für die einzelnen Bindungen gesondert geschehen kann. Für die Variation der α_k ist dagegen gleichzeitige Behandlung aller von dem betrachteten Kohlenstoffatom ausgehenden Bindungen notwendig, da diese durch die gemeinsame Nebenbedingung der konstanten Quadratsumme [Gleichung (8)] untereinander verknüpft sind.

Die Energie der k -ten Bindung ist nach Gleichung (3) durch das mit dem Faktor $3/2$ multiplizierte Integral $J_{kk'}$ gegeben. Nach Gleichung (10) hat dieses einen Extremalwert für $\delta_k = 0$. Mit den Zahlenwerten (11) ergibt sich dieser als ein Minimum, wobei es unabhängig von den genauen Werten nur auf die Vorzeichen der einzelnen Integrale ankommt, so daß sich dies auch auf andere als CH -Bindungen übertragen läßt. Bei vorgegebenen Werten der Mischungskoeffizienten α_k werden also die Bindungen am festesten, wenn die Nachbaratome in den positiven Richtungen der Symmetrieachsen der Eigenfunktionen gebunden sind. Aus diesem Grunde wollen wir diese Richtungen künftig als Valenzrichtungen bezeichnen, unabhängig davon, ob die Nachbaratome wirklich in diesen Richtungen lokalisiert sind, woran sie durch Ringspannung verhindert sein können. Zum Unterschied von den so definierten Valenzrichtungen wollen wir in solchen Fällen die tatsächlichen Richtungen nach den Nachbaratomen als Bindungsrichtungen bezeichnen. Im Gegensatz zu dem klassischen Tetraedermode'll sind unsere Valenzrichtungen keineswegs völlig starr, da sie nur den Winkelbeziehungen (7) genügen müssen. Bei Deformation der Bindungsrichtungen findet ein mehr oder weniger starkes Mitfolgen des Valenzsystems statt, das durch den angegebenen Formalismus eindeutig beschrieben ist.

§ 4. Ungespannte Systeme.

Vorläufig sollen nur Bindungsarten mit frei einstellbaren Valenzwinkeln betrachtet werden. Es sind dann alle $\delta_k = 0$, und die Bindungsenergien¹⁾ werden nach den Gleichungen (3) und (4):

$$W_{kk'} = W_{kk'}^0 + 3/2 \{ \alpha_k N_{ss}^{k'} + 2 \alpha_k \sqrt{1 - \alpha_k^2} N_{so}^{k'} + (1 - \alpha_k^2) N_{oo}^{k'} \}. \quad (12)$$

Bei vier gleichen Bindungspartnern sind die $N_{\mu\nu}$ für alle Bindungen exakt gleich, und der Index k' kann somit fortfallen. Die Summation über alle Bindungen ergibt dann

$$W = 4 W_{kk'}^0 = 4 W_{kk'}^0 + 3/2 \{ N_{ss} \sum \alpha_k^2 + 2 N_{so} \sum \alpha_k \sqrt{1 - \alpha_k^2} + N_{oo} \sum (1 - \alpha_k^2) \}.$$

Unter der Nebenbedingung $\sum \alpha_k^2 = 1$ hat dies ein Minimum für gleiche Verteilung des für die Quadratsumme vorgeschriebenen Wertes auf die einzelnen α_k , also für

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 1/2.$$

Die zugehörigen Winkel, die man aus Gleichung (6) berechnet, sind natürlich die des regulären Tetraeders. Bei ungleichen Substituenten hängen die Austauschintegrale auch noch von dem Index k' ab. Dies hat zur Folge, daß das Minimum für ungleiche α_k -Werte erhalten wird und für eine von der des regulären Tetraeders abweichende Struktur. Da es jedoch den Anschein hat, als ob diese Abweichungen nicht übermäßig groß seien, wollen wir vorläufig von den erwähnten Unterschieden absehen und auch für andere als *CH*-Bindungen die gleichen Werte der Austauschintegrale verwenden.

Hier sollen vor allem die veränderten Verhältnisse betrachtet werden, die dann vorliegen, wenn das Kohlenstoffatom doppelt oder dreifach gebunden ist. Aus eingehenden Untersuchungen²⁾ ist bekannt, daß der erste Valenzstrich einer derartigen Bindung durch Absättigung zweier reinen (*p*-) oder gemischten (*s,p*-) σ -Eigenfunktionen wie bei gewöhnlichen Einfachbindungen dargestellt wird, die übrigen dagegen durch Absättigung von $\pi\pi$ -Eigenfunktionen, also solchen, die keinen *s*-Anteil enthalten. Der gesamte *s*-Anteil verteilt sich also dann auf drei bzw. zwei Bindungen, zu denen auch

¹⁾ Es ist zu beachten, daß es eigentlich erst dann einen Sinn hat, von der Energie einer Atomkonfiguration zu sprechen, wenn die Minimumbedingung für die Eigenfunktionen erfüllt ist. Vorher liegt überhaupt kein Zustand im Sinne der Quantenmechanik vor. Der einfacheren Ausdrucksweise soll aber auch dann das Wort Energie und die Bezeichnung *W* gebraucht werden. ²⁾ Vgl. etwa F. HUND, Handbuch der Physik XXIV, 1. 2. Aufl. S. 690.

die vom gleichen Kohlenstoffatom ausgehenden Einfachbindungen gehören, die somit einen höheren s -Anteil in der Eigenfunktion enthalten. Unter Voraussetzung gleicher Werte der Austauschintegrale $N_{\mu\nu}$ für die verschiedenen Bindungen erhält man auch hier wieder gleiche α -Werte für die Eigenfunktionen, die überhaupt einen s -Anteil besitzen, d. h.

$$\alpha_k = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_k = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

für Einfachbindungen, die einer Doppel- bzw. Dreifachbindung benachbart sind.

Diese Unterschiede in den α -Werten wirken sich aber nach Gleichung (12) in den Energien der einzelnen Bindungen aus. Um dies

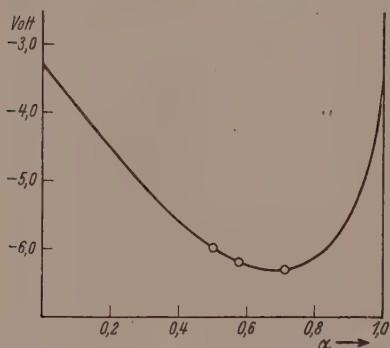


Fig. 3. Energie der CH -Bindung als Funktion des Mischungskoeffizienten α der Kohlenstoffeigenfunktion.

in Größe und Richtung zu übersehen, ist in Fig. 3 mit den PENNEYSchen Werten (10) der Austauschintegrale die Bindungsenergie als Funktion von α aufgetragen. Man erkennt, daß beim Übergang von der normalen Einfachbindung ($\alpha \sim 1/2$) zu der einer Doppelbindung ($\alpha \sim 1/\sqrt{3}$) oder einer Dreifachbindung ($\alpha \sim 1/\sqrt{2}$) benachbarten Bindung ein Absinken des Energiewertes und damit eine Verfestigung der Bindung statt findet. Dies steht qualitativ im Einklang mit den in § 1 be-

schriebenen Erscheinungen. Auch für Außenbindungen aromatische Ringe ist $\alpha \sim 1/\sqrt{3}$ und daher eine Verfestigung gegenüber den entsprechenden Bindungen in gesättigten Verbindungen zu erwarten.

Mit den benutzten Zahlenwerten ergeben sich Verfestigungen um 0.22 bzw. 0.36 Volt. Die Umrechnung dieser Zahlen in Hinblick auf einen Vergleich mit den in § 1 angegebenen empirischen Daten ist nicht ganz eindeutig. Es wird wohl einigermaßen richtig sein, die relative Änderung der Bindungsenergie mit den analogen Änderungen in den Kraftkonstanten der Molekülschwingungen zu vergleichen. Da die Energie der CH -Bindung etwa 4.0 Volt beträgt, handelt es sich um Verfestigungen von 5 bzw. 9%. Der erste Wert, der sich auf die

Übergang vom Paraffin zum Olefin bezieht, ist mit dem empirischen Wert in Einklang, während der zweite zu niedrig ist. Dies dürfte aber wohl eher an den Zahlenwerten der Austauschintegrale liegen als an dem allgemeinen Rechenverfahren. Bei Betrachtung der Kurve in Fig. 3 erkennt man, daß der α -Wert für die CH -Bindung der Acetylene nahe am Minimum liegt, und daß eine geringe Verschiebung dieses Minimums zu höheren Werten wesentlich größere Festigkeitsunterschiede ergeben würde.

Anschaulich kann man die Änderung der Bindungsstärke mit dem Wert des s - p -Mischungskoeffizienten α leicht einsehen, wenn man die in Fig. 2 dargestellten Ladungsverteilungen der zugehörigen Elektronenwolken betrachtet und sich daran erinnert, daß nach einer qualitativen Formulierung der SLATERSchen Theorie Ladungsanhäufung in Richtung der Bindungspartner ein Maß für die Stärke der Bindung ist. Man erkennt aus den Darstellungen, daß eine Mischung zu ungefähr gleichen Teilen von s - und p -Anteil in einer Eigenfunktion ($\alpha=1/2$) das Zustandekommen einer starken Bindung besonders begünstigt. Es ist dies die Folge einer Interferenz der beiden beteiligten Eigenfunktionen, die in einer Raumrichtung deren gegenseitige Vernichtung, in der entgegengesetzten deren Verstärkung bewirkt.

Wesentlich für die beschriebene Art der gegenseitigen Beeinflussbarkeit der Bindungen ist die s - p -Entartung der Kohlenstoffeigenfunktionen. Bei analogen Verbindungen des Stickstoffes beispielsweise ist ein ähnlicher Effekt nicht zu erwarten, da dort die Valenzen von reinen p -Elektronenzuständen geliefert werden, die durch Änderung der Nachbarbindungen im Rahmen unserer Theorie nicht beeinflusst werden. In der Tat ist diese Behauptung der Theorie bald nach ihrer Veröffentlichung¹⁾ durch RAMAN-Untersuchungen von KOHLRAUSCH und SEKA²⁾ bestätigt worden.

§ 5. Gespannte Ringsysteme.

Die in § 3 eingeführte Methode zur Behandlung der Valenzkräfte von Kohlenstoffatomen ist derart allgemein, daß sie auch die Behandlung von gespannten Ringsystemen gestattet, die nach den Ausführungen von § 1 ebenfalls unser Interesse verdienen. Gespannte Ringverbindungen sind solche, bei denen durch die Atomordnung ein kleinerer Winkel zwischen zwei Nachbaratomen er-

¹⁾ TH. FÖRSTER, Naturwiss. 25 (1937) 366.

²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Z. physik. Chem. 38 (1937) 72.

zwungen ist, als dem normalen Valenzwinkel entspricht. Ringspannung im umgekehrten Sinne, die einer Vergrößerung dieses Winkels entspräche, ist seltener, sie ist nur in solchen Fällen möglich, in denen das Ausweichen der Atomkette aus der Ebene in eine räumliche Lage verhindert ist.

Wir wollen im folgenden als ziemlich allgemeinen Fall ein Kohlenstoffatom betrachten, dessen Bindungsnachbarn 1 und 2 bzw. 3 und 4 gleichzeitig zwei verschiedenen Ringen angehören, wodurch Abweichungen von den Normalvalenzrichtungen um die Winkel φ und φ' hervorgerufen werden. Die wirklichen Valenzrichtungen des Zentralatoms, in denen frei bewegliche Nachbaratome gebunden würden,

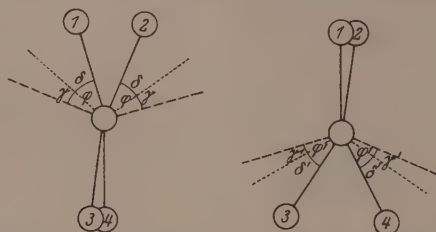


Fig. 4. Kohlenstoffatom im gespannten Ringsystem.
Ausgezogen: Bindungsrichtungen. Punktirt: Valenzrichtungen.
Gestrichelt: Normalvalenzrichtungen.

sind die Symmetrieachsen der s - p -Eigenfunktionen. Diese werden gegenüber den normalen Valenzrichtungen um Winkel γ und γ' abweichen, jedoch infolge der Symmetrie der ganzen Anordnung mit diesen in gleichen Ebenen liegen. Fig. 4 zeigt diese verschiedenen Richtungen.

Nach Gleichung (3) sind die Bindungsenergien durch die mit dem Faktor $3/2$ multiplizierten Austauschintegrale (10) gegeben:

$$\left. \begin{aligned} W_1 = W_2 = W_0 + 3/2 \{ & \alpha^2 N_{ss} + 2\alpha \sqrt{1-\alpha^2} \cos \delta N_{s\sigma} \\ & + (1-\alpha^2) \cos^2 \delta N_{\sigma\sigma} + (1-\alpha^2) \sin^2 \delta N_{\pi\pi} \}, \\ W_3 = W_4 = W_0 + 3/2 \{ & \alpha'^2 N_{ss} + 2\alpha' \sqrt{1-\alpha'^2} \cos \delta' N_{s\sigma} \\ & + (1-\alpha'^2) \cos^2 \delta' N_{\sigma\sigma} + (1-\alpha'^2) \sin^2 \delta' N_{\pi\pi} \}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Die s - p -Mischungskoeffizienten der Eigenfunktionen des Zentralatoms sind hier mit α und α' bezeichnet, die Winkel δ und δ' stellen nach ihrer Definition in § 3 die Abweichungen der Bindungsrichtungen von den Valenzrichtungen dar. Es ist also:

$$\delta = \varphi - \gamma, \quad \delta' = \varphi' - \gamma'.$$

Wieder wird darauf verzichtet, die Unterschiede zwischen den einzelnen Bindungspartnern wiederzugeben, und daher sowohl für W_1 und W_2 als auch für W_3 und W_4 kein Unterschied in den Austauschintegralen $N_{\mu\nu}$ gemacht. Desgleichen wird vernachlässigt, daß diese Austauschintegrale auch noch von dem s - p -Mischungsverhältnis der Eigenfunktionen der Nachbaratome abhängig sind, was für nicht allzu große Spannungswinkel gerechtfertigt ist.

Für die Richtungen des Valenzsystems (Ablenkungswinkel γ und γ') gilt die Doppelgleichung (7) von § 3. Während deren zweiter Teil durch die Symmetrie des Problems bereits erfüllt ist, gibt der erste Teil eine Beziehung der Form

$$F(\gamma, \gamma') = 0, \quad (14)$$

die wir zunächst nicht ausrechnen wollen, von der wir aber von vornherein sagen können, daß sie in γ und γ' symmetrisch sein muß. Die Mischungskoeffizienten α und α' sind bei gegebenen Werten von γ und γ' durch die Gleichungen (6) von § 3 festgelegt. Wir denken sie uns ausgerechnet und die Gleichungen (13) und (14) nach Potenzen von γ und γ' sowie von $\delta = \varphi - \gamma$ und $\delta' = \varphi' - \gamma'$ entwickelt, da unsere Betrachtungen ohnehin nur für kleine Abweichungen von der regulär-tetraedrischen Gleichgewichtslage Gültigkeit besitzen. Durch Entwicklung bis zu quadratischen Gliedern ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} W_1 = W_2 = W_0 + A\gamma + 1/2 B\gamma^2 + 1/2 C (\varphi - \gamma)^2 \\ W_3 = W_4 = W_0 + A\gamma' + 1/2 B\gamma'^2 + 1/2 C (\varphi' - \gamma')^2 \end{aligned} \right\} \quad (13')$$

$$\gamma' = -\gamma - \frac{\varkappa}{2} \gamma^2. \quad (14')$$

$\varphi - \gamma = \delta$ tritt überall nur in quadratischen Gliedern auf, weil bei der Entwicklung von $\cos \delta$, $\cos^2 \delta$ und $\sin^2 \delta$ lineare Glieder verschwinden. Gleichung (14') folgt aus (14) durch Entwicklung nach γ und γ' unter Berücksichtigung der Symmetrie und Auflösung nach γ' . Die Koeffizienten A , B , C und \varkappa sind für eine endgültige Auswertung noch zu bestimmen.

Durch Einsetzen von (14') in (13') erhält man

$$\left. \begin{aligned} W_1 = W_2 = W_0 + A\gamma + \frac{B}{2} \gamma^2 + \frac{C}{2} (\varphi - \gamma)^2, \\ W_3 = W_4 = W_0 - A\gamma + \frac{1}{2} (B - \varkappa A) \gamma^2 + \frac{C}{2} (\varphi' + \gamma)^2 \end{aligned} \right\} \quad (13'')$$

γ ist als Variationsparameter der Kohlenstoffeigenfunktionen zu betrachten, der Wert dieser Größe ergibt sich durch die Minimal-

bedingung für die gesamte Bindungsenergie $W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$

durch $\frac{1}{2} \frac{dW}{d\gamma} = \left(\frac{dW_1}{d\gamma} + \frac{dW_3}{d\gamma} \right) = (2B - \alpha A)\gamma + C(2\gamma - \varphi + \varphi') = 0$

$$\text{zu} \quad \gamma = \frac{(\varphi - \varphi')C}{2B - \alpha A + 2C}. \quad (15)$$

Durch Gleichung (15) ist festgelegt, in welchem Maße das Valenzsystem den Abweichungen der Nachbaratome von der regulären Tetraederanordnung nachfolgt. Bei symmetrischer Deformation ($\varphi = \varphi'$) bleibt es in Ruhe, bei antisymmetrischer Deformation ($\varphi = -\varphi'$) ist die Mitbewegung am größten. Die quantitative Behandlung wird ergeben, daß

$$\frac{C}{2B - \alpha A + 2C} \ll 1 \quad (16)$$

ist und daher auch bei antisymmetrischer Deformation die Mitbewegung gering ist. Sie ist aber doch die Ursache dafür, daß diese Deformation leichter vor sich geht als die symmetrische, bei der das Valenzsystem in Ruhe bleibt. Daß dies tatsächlich der Fall ist, erkennt man recht deutlich aus den Deformationsschwingungen des Methanmoleküls. Die antisymmetrische Schwingung hat nämlich eine niedrigere Frequenz (1320 cm^{-1}) als die symmetrische (1530 cm^{-1}). Der dynamische Unterschied zwischen den beiden Schwingungen überkompensiert dabei den kinetischen, der daher rührt, daß bei der antisymmetrischen Schwingung im Gegensatz zur symmetrischen das Zentralatom sich mitbewegt, die reduzierte Masse also kleiner ist.

Indem man den für γ gefundenen Wert [Gleichung (15)] in die Gleichungen (13'') einsetzt, erhält man die tatsächliche Energie des Systems ausgedrückt durch die Winkelabweichungen φ und φ' .

$$\left. \begin{aligned} W &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\ &= 4W_0 + \frac{C(2B - \alpha A + C)}{2B - \alpha A + 2C} (\varphi^2 + \varphi'^2) + \frac{2C^2}{2B - \alpha A + 2C} \varphi \varphi' \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Das Glied mit $\varphi \varphi'$ gibt dabei die Wechselwirkung zwischen den Winkeln wieder.

Gleichung (17) gilt für den allgemeinen Fall, daß die von dem herausgegriffenen Zentralatom ausgehenden Bindungen zwei verschiedenen Ringen angehören, wäre also zur Diskussion der Ringspannung in Spiroverbindungen verwendbar. Uns interessiert hier der einfachere Fall, daß nur das eine Paar von Bindungen einem Ring angehört. Durch dessen Spannung ist nur die eine Winkelablenkung

(etwa φ) vorgegeben, während die andere (φ') den Wert annimmt, der dem Energieminimum entspricht. Dies führt zu der Gleichung

$$\frac{dW}{d\varphi'} = 2 \frac{C(2B - \alpha A + C)}{2B - \alpha A + 2C} \varphi' + \frac{2C^2}{2B - \alpha A + 2C} \varphi = 0, \\ \varphi' = - \frac{C}{2B - \alpha A + 2C} \varphi. \quad (18)$$

Nunmehr ist sowohl die Änderung der Gesamtenergie (17) als auch die der einzelnen Bindungsenergien mit der Winkelablenkung gegeben. Indem man zur Vereinfachung der Rechnung von der Ungleichung (16) Gebrauch macht, erhält man

$$\left. \begin{aligned} W_1 = W_2 = W_0 + \frac{AC}{2B - \alpha A + 2C} \varphi + \frac{C}{2} \varphi^2, \\ W_3 = W_4 = W_0 - \frac{AC}{2B - \alpha A + 2C} \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Der für $W_3 = W_4$ angegebene Ausdruck stellt in Cycloparaffinen unmittelbar die Energie der Außenbindungen dar. Dagegen gibt der analoge Ausdruck für die Energie $W_1 = W_2$ der Ringbindungen nur den von der Spannung des einen Kohlenstoffatoms abhängigen Teil wieder, da ja das jeweilige Nachbaratom als unverändert angesehen wurde. Für kleine Spannungswinkel — nur für solche haben unsere Überlegungen Gültigkeit — überlagern sich die von dessen Spannungszustand herrührenden Energieänderungen den angegebenen, so daß sich für Innen- und Außenbindungen folgende Energieänderungen unter dem Einfluß der Spannung ergeben:

$$\left. \begin{aligned} \Delta W_i &= \frac{2AC}{2B - \alpha A + 2C} \varphi + C \varphi^2, \\ \Delta W_a &= - \frac{AC}{2B - \alpha A + 2C} \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (19')$$

Die Änderung der Gesamtenergie pro CH_2 -Gruppe ist, da im Molekül auf jede eine Innen- und zwei Außenbindungen kommen,

$$\Delta W = C \varphi^2. \quad (20')$$

Während hier der Einfluß der Spannung quadratisch ist (damit auch gleiches Vorzeichen bei positivem und negativem Spannungswinkel auftritt), treten in den einzelnen Bindungen lineare Änderungen auf. Die zahlenmäßige Berechnung der in den Gleichungen (19') und (20') auftretenden Koeffizienten von φ und φ^2 (siehe weiter unten) wird ergeben, daß diese sämtlich positiv sind. Die Änderung der einzelnen Bindungsenergien ist demnach so, daß bei Übergang zu Ringen mit niedriger Gliedzahl (zunehmendem φ) ein Anstieg in der Energie der Ringbindungen stattfindet, dagegen ein Absinken in der Energie

der Außenbindungen. Da Erhöhung der Energie im gebundenen Zustand eine Verringerung der zur Lösung der Bindung notwendigen Energie und damit die Schwächung der Bindung bedeutet, entspricht dies genau den in § 1 mitgeteilten Beobachtungen. Der Effekt in den Außenbindungen ist linear, er sollte sich demnach umkehren bei Spannung in umgekehrter Richtung. Wie bereits hervorgehoben, ist diese allerdings bei Cycloparaffinen nicht realisierbar.

Zur quantitativen Behandlung ist die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten A , B , C und κ aus den Gleichungen (13') und (14') notwendig, die sich durch wirkliche Durchführung der dort nur angedeuteten Reihenentwicklungen ergeben. Da dies eine völlig zwangsläufige Rechnung ist, sollen nur die Ergebnisse angegeben werden. Es ist:

$$A = \frac{9}{8} \sqrt{2} \left(N_{\sigma\sigma} - N_{ss} - \frac{2}{\sqrt{3}} N_{s\sigma} \right) = 3.53 \text{ Volt},$$

$$B = \frac{9}{8} \left(5N_{\sigma\sigma} - 5N_{ss} - \frac{26}{\sqrt{3}} N_{s\sigma} \right) = 34.3 \text{ Volt},$$

$$C = -\frac{9}{4} \left(N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi} + \frac{1}{\sqrt{3}} N_{s\sigma} \right) = 9.0 \text{ Volt},$$

$$\kappa = 5\sqrt{2}.$$

Für die zahlenmäßige Auswertung sind die PENNEYSchen Werte (10) der Austauschintegrale benutzt worden. Man erkennt, daß die bei der vorangegangenen Diskussion herangezogenen Aussagen über die Vorzeichen erfüllt sind, desgleichen die Bedingung

$$\frac{C}{2B - \kappa A + 2C} \ll 1. \quad (16)$$

In Fig. 5 sind mit den angegebenen Zahlenwerten die Festigkeitsänderungen der Innen- und Außenbindungen zusammen mit der Änderung der gesamten Bindungsenergie pro CH_2 -Gruppe als Funktion von φ dargestellt. φ ist dabei die Abweichung des Halbwinkels zwischen zwei Bindungen von dem Normalwert 55° für die reguläre Tetraederanordnung. Während für den 5-Ring praktisch $\varphi = 0$ ist, sind die entsprechenden Werte für den 4- bzw. 3-Ring 10° bzw. 25° . Als Festigkeitsänderungen in den Außenbindungen liest man hierfür Beträge von 0.091 Volt bzw. 0.23 Volt ab. Mit einem Wert von 4.0 Volt für die Energie der CH -Bindung ergibt dies Zunahmen von 2.2% bzw. 5.8%. Dies entspricht Frequenzzunahmen von 30 bzw. 90 cm^{-1} , die mit den aus Fig. 1 zu entnehmenden Verschiebungen vergleichbar erscheinen.

Auch die Festigkeitsänderung der Ringbindungen kann aus Fig. 5 entnommen werden. Die Abnahme, die sich hier zeigt, erweist sich als wesentlich größer als die Zunahme in den Außenbindungen, ein quantitativer Vergleich mit den aus den Frequenzänderungen der Ringschwingungen zu errechnenden Werten ist jedoch wegen der in § 1 beschriebenen Schwierigkeiten nicht möglich. Dagegen kann die berechnete Gesamtenergie mit Messungen der Verbrennungswärmen verglichen werden. Für den 4-Ring findet man aus Fig. 5 eine Änderung von $0.28 \text{ Volt} = 6.4 \text{ Cal}$, während 7.1 Cal der calorimetrische Wert für Cyclobutan ist. Für den 3-Ring Cyclopropan ergibt sich dagegen eine wesentlich schlechtere Übereinstimmung, und zwar ist die berechnete Änderung erheblich größer als die tatsächliche. Dies beruht vor allem darauf, daß in einem derart gespannten Ring, wie Cyclopropan, innerhalb des Ringes die Bindungen nicht mehr als streng lokalisiert anzusehen sind, so daß für diese überhaupt die Grundvoraussetzungen unserer Rechnung nicht erfüllt sind. Man kann leicht einsehen, daß die Rechnung in diesem Falle eine zu starke Erniedrigung liefern muß.

Die vorliegende Rechnung kann man auch dazu benutzen, um die Änderung der Winkel zwischen den Außenbindungen unter dem Einfluß der Ringspannung abzuschätzen. Aus Gleichung (18) ergibt sich, daß diese Änderung sehr klein ist, sie ist nämlich gleich der Änderung der Ringwinkel, multipliziert mit dem Faktor $-C/(2B - \alpha A + C)$, der mit den angegebenen Zahlenwerten der hier auftretenden Konstanten etwa den Wert -0.2 hat. Für 4- und 3-Ring ergeben sich daher Vergrößerungen der Winkel zwischen den Außenbindungen um 4° bzw. 10° .

Die gewonnenen Ergebnisse lassen sich qualitativ auf alle Fälle übertragen, an denen Kohlenstoffatome beteiligt sind, auch wenn diese innerhalb oder außerhalb der Ringebene doppelt gebunden sind. Hierunter sind z. B. die Frequenzänderungen zu erwähnen,

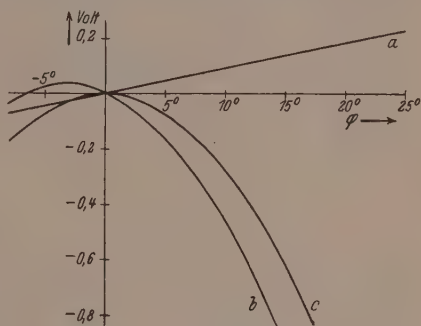


Fig. 5. Ringspannungseffekte.

a) Energie der Außenbindungen. b) Energie der Ringbindungen. c) Gesamtenergie.

die von KOHLRAUSCH¹⁾ und seinen Mitarbeitern bei den *CC*-Frequenzen der Cycloolefine sowie bei den *CO*-Frequenzen der esocyclischen Ketone und der Ringanhydride beobachtet worden sind und mit unseren Ergebnissen qualitativ in Übereinstimmung stehen.

Dagegen ist bei Stickstoffatomen in heterocyclischen Systemen ein völlig anderes Verhalten zu erwarten, da diese keine gemischten, sondern reine *p*-Valenzelektronen besitzen, deren gegenseitige Orientierung festliegt, und die in den Valenzrichtungen Bindungen von unveränderlicher Stärke ergeben. Beim Vorliegen von Ringspannung werden zwar die Innenbindungen dadurch geschwächt, daß die Bindungspartner notgedrungen von den Valenzrichtungen abweichen, aber ein Einfluß auf die Außenbindungen ist innerhalb der Gültigkeitsgrenzen unserer Theorie nicht zu erwarten.

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit., S. 2.

Nachtrag zu unserer Arbeit:

Über den Dampfdruck des Xenons und über eine Beziehung von LENNARD-JONES, sowie die Konstanz des Verhältnisses T_e/T_k bei den Edelgasen.

Von

Klaus Clusius und Karl Weigand.

(Eingegangen am 4. 4. 39.)

Wir haben nachträglich bemerkt, daß die Konstanz des Verhältnisses von Schmelztemperatur und kritischer Temperatur bei den Edelgasen bereits in einer Arbeit von E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN und J. J. MEIUIZEN¹⁾ erwähnt worden ist. Die fragliche Stelle ist uns bei der Abfassung unserer Arbeit zu unserem Bedauern entgangen.

¹⁾ E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN und J. J. MEIUIZEN, *Physica* 4 (1937) 1206.

Untersuchungen über die Gitterstruktur der natürlichen Cellulose.

Von

Heinz Kiessig.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung HESS,
Berlin-Dahlem.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 12. 38.)

Die in SAUTERS Röntgenuntersuchungen über natürliche Cellulose enthaltenen Widersprüche werden durch neue Versuche aufgeklärt. Der von SAUTER innerhalb A_1 mit „monochromatischer“ Cu-Strahlung gefundene Interferenzpunkt wird als der mit der halben Wellenlänge erzeugte Reflex A_4 nachgewiesen. Der Basisreflex (0 5 0) ist nur äußerst schwach vorhanden, sehr deutlich dagegen (0 3 0); außerdem finden wir sehr schwach (0 1 0). Hinsichtlich der neuen Vorschläge SAUTERS für das Cellulosemodell kommen wir in Übereinstimmung mit MEYER und MARK ebenfalls zu einer völligen Ablehnung. Die ungeraden Basisreflexionen (0 3 0) und (0 1 0), die nun ohne jeden Zweifel vorhanden sind, widersprechen dem MEYER-MARKSchen Modell.

An Hand des von SPONSLER und DORE im Jahre 1926 aufgestellten Strukturmodells der Cellulose wird ausgeführt, daß das übliche Cellulosemodell nicht hauptsächlich das Verdienst MEYER und MARKS ist, sondern in seinen wesentlichen Zügen SPONSLER und DORE zu verdanken ist, die die eigentlich schöpferische Arbeit geleistet haben, während MEYER und MARK nur Verbesserungen vorgenommen haben.

1. Einleitung.

Geschichtliches. Im Jahre 1921 hat POLANYI erstmals eine Indizierung des von HERZOG und JANCKE aufgenommenen Faserdiagramms von Cellulose gegeben¹⁾, rhombische Gitterzelle mit den Achsen $a = 8.45 \text{ \AA}$, Faserachse $b = 10.2 \text{ \AA}$ und $c = 7.9 \text{ \AA}$. Hiermit konnte jedoch von dem innersten Doppelreflex $A_1 A_2$ nur A_1 wiedergegeben werden, während A_2 sich nur durch die Annahme einer Fremdsubstanz erklären ließ. POLANYI nahm an, daß die Cellulose aus durch Sauerstoffbrücken verbundenen Glucosen besteht, die Ketten oder Ringe bilden.

SPONSLER wies nach, daß der von HERZOG und JANCKE gefundene Äquatorreflex A_3 , aus dem POLANYI die Größe der a -Achse errechnete, der durch die β -Strahlung erzeugte Reflex A_4 ist²⁾.

¹⁾ M. POLANYI, Naturwiss. 9 (1921) 228. Naturwiss. 9 (1921) 337 (Indizierung des Röntgendiagramms). ²⁾ O. L. SPONSLER, Nature 120 (1927) 767. Naturwiss. 15 (1928) 263.

O. L. SPONSLER und H. DORE¹⁾ haben auf Grund der Röntgenuntersuchungen von SPONSLER im Jahre 1926 eine rhombische Gitterzelle aufgestellt mit den Achsen $a=10\cdot8\text{ \AA}$, Faserachse $b=10\cdot25\text{ \AA}$ und $c=12\cdot20\text{ \AA}$. Obwohl die quadratische Form mit diesen Werten alle Interferenzpunkte der Cellulose mit ziemlicher Genauigkeit wiedergibt, insbesondere auch die beiden Äquatorreflexe A_1 und A_2 enthält, ist sie niemals, auch nicht von den Verfassern diskutiert worden. Weiterhin stellten beide Forscher zum ersten Male eine Cellulosestruktur auf. Ihr Atommodell besteht aus Hauptvalenzketten, die aus Glucoseringen aufgebaut sind, die abwechselnd in 1-1- und 4-4-Bindung verknüpft sind, d. h. die Glucosen sind immer gegeneinander gerichtet. Die Richtung der Hauptvalenzketten ist die Faserichtung. Die Ketten werden seitlich durch Nebenvaleizen zusammengehalten. Die Identitätsperiode ist durch die Länge zweier Glucoseringe gegeben. Die Elementarzelle enthält acht Glucosen.

Im Jahre 1928 stellten MEYER und MARK²⁾ eine monokline Gitterzelle auf mit den Achsen $a=8\cdot3\text{ \AA}$, Faserachse $b=10\cdot3\text{ \AA}$ und $c=7\cdot9\text{ \AA}$ und dem Winkel $\beta=84^\circ$. Die quadratische Form mit diesen Werten gibt alle Interferenzpunkte des Faserdiagramms quantitativ wieder. Ihr Atommodell besteht aus Hauptvalenzketten, in denen die Glucoseringe in 1-4-Stellung verknüpft sind, entsprechend der Tatsache, daß bei der Hydrolyse von Cellulose zum großen Teil Cellobiose entsteht. Die Ebenen zweier übereinandersitzender Glucoseringe sind jeweils um 180° verdreht, so daß eine Schraubenachse entsteht. Die Elementarzelle enthält vier Glucosen.

Wählt man in dem aus den Achsen a und c gebildeten Viereck die Diagonalen nach Richtung und Größe zu neuen Achsen, so kommt man zu einer Zelle mit doppeltem Inhalt mit den Werten $A=10\cdot8\text{ \AA}$, $B=10\cdot3\text{ \AA}$, $C=11\cdot8\text{ \AA}$ und $\beta=85^\circ$. Bis auf den kleinen Unterschied des Winkels ist diese Zelle mit der von SPONSLER und DORE übereinstimmend. Beide Gitter beschreiben daher die gleiche Anordnung der Hauptvalenzketten.

ANDRESS³⁾ berechnete etwa gleichzeitig die Gitterzelle und die Intensitäten der Röntgeninterferenzen des SPONSLER-MEYER-MARK-

¹⁾ O. L. SPONSLER und W. H. DORE, 4. Colloid Symposium Monograph. 1926, S. 174. Deutsche Übersetzung dieser Arbeit in Cellulosechem. 11 (1930) 186.

²⁾ H. MARK und K. H. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 61 (1928) 593. Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 115. Beide Arbeiten sind abgedruckt in Cellulosechem. 9 (1928) 61 und 11 (1930) 91.

³⁾ K. R. ANDRESS, Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 380.

schen Modells und zeigte, daß die Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten sehr gut ist, wenn man die Schraubenachse, die durch die Mitte der Gitterzelle läuft, um 0.73 der Identitätsperiode in Faserrichtung verschiebt. Seine genaueren Werte für die Gitterzelle sind: $a = 8.23 \text{ \AA}$, $b = 10.28 \text{ \AA}$, $c = 7.84 \text{ \AA}$ und $\beta = 84^\circ$.

MARK und SUSICH¹⁾ machten 1929 Röntgenaufnahmen an höherorientierten, einkristallähnlichen Cellulosepräparaten, die dieses Strukturmodell bekräftigten.

HESS, TROGUS und GUNDERMANN²⁾ bearbeiteten röntgenographisch das Gebiet der Cellulosederivate und fanden, daß die Faserperioden aller untersuchter Derivate sich als Vielfache der Größe 5.15 \AA darstellen lassen. Es fanden sich aber nicht nur geradzahlige Vielfache dieser Größe, sondern auch die Faserperiode $3.5.15 \text{ \AA}$ und $5.5.15 \text{ \AA}$. Während eine dreifache Schraubenachse noch angenommen werden kann, ist die Periode $5.5.15 \text{ \AA}$ nicht mehr durch eine Schraubenachse zu erklären. Es ist schwer verständlich, wie die ungeraden Vielfachen von 5.15 \AA mit dem Cellulosemodell von SPONSLER, MEYER und MARK zusammenhängen.

Neuere Erörterungen. Die Diskussion des Röntgendiagramms der Cellulose ist in letzter Zeit wieder aufgegriffen und nach verschiedenen Seiten fortgeführt worden.

Das MEYER-MARKSche Modell hat eine polare Achse, es haben sich aber bei Cellulose keine Anzeichen von Polarität ergeben. MEYER und MISCH³⁾ stellen deshalb die beiden Schraubenachsen, die die Elementarzelle durchziehen, jetzt mit ihrer Richtung gegeneinander, so daß sich ein nichtpolarer Kristall ergibt. Die neue Berechnung der Intensitäten der Röntgeninterferenzen zeigt, daß diese Annahme mit den Intensitäten der beobachteten Reflexe verträglich ist. MEYER und MISCH verbesserten gleichzeitig die Grundlagen der Intensitätsberechnung gegenüber ANDRESS, der von der Cellobiose hinsichtlich der C-Atome als ebenes Gebilde ausging (nur Sauerstoff aus der Ebene heraustretend), indem sie die bekannten Werte der C—C- und C—O-Abstände und -Winkel ihrem Cellobiosemodell zugrunde legten.

¹⁾ H. MARK und G. v. SUSICH, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 431. ²⁾ K. HESS und C. TROGUS, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festschrift (1931) 385. Ergebnisse der Technischen Röntgenkunde, Bd. IV. 1931. S. 59. J. GUNDERMANN, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 387. Siehe auch ST. v. NÁRAY-SZABÓ und G. v. SUSICH, Z. physik. Chem. **134** (1928) 264. ³⁾ K. H. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 266. K. H. MEYER und L. MISCH, Helv. chim. Acta **20** (1937) 232.

Hierbei wird der Glucosering gewellt, wie das schon im Atommodell von SPONSLER und DORE enthalten war.

Ferner hat SAUTER¹⁾ in einer Untersuchung zu verschiedenen bereits früher diskutierten Fragen erneut Stellung genommen und darüber hinaus über neue Versuchsergebnisse berichtet, die sich gegen das von MEYER und MARK aufgestellte Modell richten.

MEYER und MARK²⁾ haben die Angaben von SAUTER einer eingehenden Kritik unterzogen und sind zu einer vollkommenen Ablehnung der neuen Vorschläge gekommen.

Schließlich haben S. T. GROSS und G. L. CLARK³⁾ darauf hingewiesen, daß die von SAUTER vorgeschlagene Zelle, die praktisch die alte SPONSLER-DORESche Gitterzelle darstellt, durch einfache Achsentransformation in die MEYER-MARKSche Zelle übergeführt werden kann, und daß bei einer Neuuntersuchung des Diagramms höherorientierter Cellulosepräparate die Argumente SAUTERS für die Annahme einer neuen Massenverteilung im Elementarkörper der Cellulose sich als nicht stichhaltig erweisen.

Da bei der Diskussion noch einige Fragen über das Diagramm der natürlichen Cellulose nicht genügend geklärt sind, und im besonderen einige Angaben SAUTERS experimentell noch nicht nachgeprüft wurden, wird im folgenden über Versuche berichtet, die die noch strittigen Punkte klarzustellen versuchen.

SAUTER findet:

1. innerhalb des bisher innersten Reflexes A_1 von natürlicher Cellulose bis zu vier weitere Interferenzpunkte;
2. daß die ungerade Ordnung der Basisreflexion (050) mit starker Intensität vorhanden ist;
3. aus einer Goniometeraufnahme höherorientierter Cellulose, daß der weitaus stärkste Reflex von Cellulose, $A_4 = (002)$ bei der Indizierung von MEYER und MARK, von einer Netzebenenschar herrührt, die parallel zu der Ebene $A_1 = (101)$ liegt.

2. Über die Interferenzen innerhalb A_1 .

SAUTER gibt zwei Aufnahmen als Beleg für die Interferenzen innerhalb A_1 wieder. Die erste Aufnahme¹⁾ ist mit an Steinsalz

¹⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 83. ²⁾ H. MARK und K. H. MEYER, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 232; **38** (1938) 395. ³⁾ S. T. GROSS und G. L. CLARK, Z. Kristallogr. **99** (1938) 357. ⁴⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 83, Fig. 12, S. 100.

reflektierter monochromatischer Kupferstrahlung aufgenommen worden und zeigt einen Reflex innerhalb A_1 . Die zweite Aufnahme¹⁾ wurde mit gefilterter Chromstrahlung erhalten und zeigt vier innere Interferenzen, die, wie in einer Tabelle von SAUTER gezeigt wird, sich gut in seiner Gitterzelle indizieren lassen. SAUTER erwähnt zwar, daß im Falle der Chromaufnahme falsche Strahlung vorhanden sein

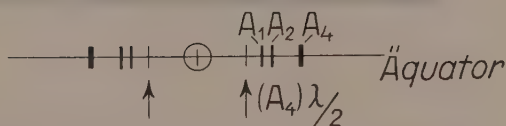


Fig. 1. Aufnahme von natürlicher Cellulose mit an Steinsalz reflektierter CuK_α -Strahlung. (Die Interferenzen sind durch spaltförmigen Strahlenquerschnitt in Richtung des Meridians verbreitert, da nur der Äquator untersucht werden sollte.)

könnte, er schließt dies aber bei seinen weiteren Überlegungen doch aus. Über den Widerspruch, daß in der ersten Aufnahme nur ein Reflex statt vier auftritt, geht SAUTER hinweg.

Die Nachprüfung des Diagramms mit an Steinsalz reflektierter Cu -Strahlung führt zu der in Fig. 1 wiedergegebenen Aufnahme²⁾.

¹⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 83, Fig. 20, S. 110. ²⁾ Unsere Aufnahme ist mit einer Kammer mit ebenem Film gemacht worden. Es ist einleuchtend, daß zur Untersuchung des Äquators des Cellulosedigramms eine Kegelkammer keinen Sinn hat.

Tatsächlich zeigt auch diese Aufnahme einen schwachen Reflex innerhalb A_1 , der mit dem Reflex in der entsprechenden SAUTERSchen Aufnahme übereinstimmt. Es hat sich aber herausgestellt, daß dieser Reflex auf die halbe Wellenlänge der reflektierten Cu -Strahlung zurückgeführt werden muß, die in der kontinuierlichen Strahlung enthalten ist und in 2. Ordnung ebenfalls vom Monochromator-kristall reflektiert wird. Wir haben mit 35 kV konstanter Gleichspannung gearbeitet, das kurzwellige Ende der kontinuierlichen

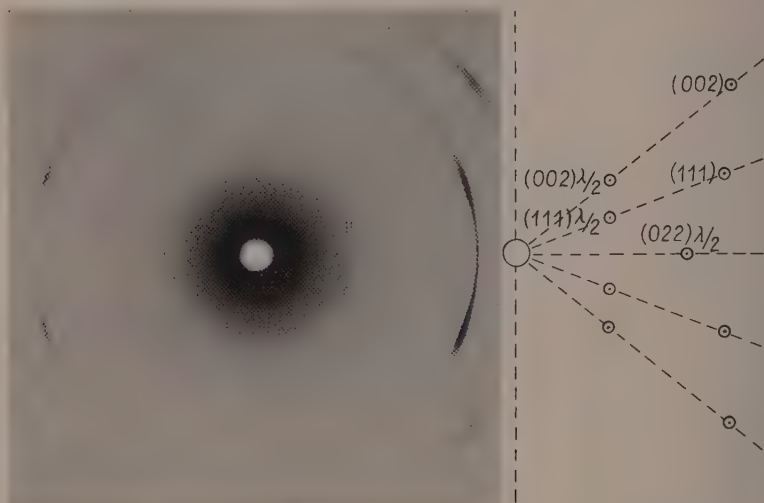


Fig. 2. Aufnahme eines gezogenen Aluminiumdrahtes mit an Steinsalz reflektierter CuK_α -Strahlung.

Strahlung liegt daher bei 0.35 \AA , so daß Strahlung mit der Wellenlänge $\lambda/2 = 0.77 \text{ \AA}$ zusammen mit der CuK_α -Strahlung reflektiert werden kann. Da SAUTER 30 kV verwendet, so liegen die Verhältnisse bei seiner Aufnahme ganz ähnlich.

In Fig. 2 ist die Röntgenaufnahme eines gezogenen Aluminiumdrahtes unter gleichen Aufnahmebedingungen wie im Falle der Aufnahme in Fig. 1 wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß außer den kräftigen, von der Cu -Strahlung herrührenden Interferenzen, schwache Interferenzen, die das Vorhandensein der Strahlung mit halber Wellenlänge beweisen, weiter innenliegend auftreten. Um ein-

wandfreie Aufnahmen mit monochromatischer *Cu*-Strahlung durchzuführen, ist es also notwendig, mit geringerer Spannung (nur wenig über 16 kV) zu arbeiten. Der SAUTERSche neue Reflex stellt also keine neue Celluloseinterferenz dar, sondern ist der mit halber Wellenlänge erzeugte Reflex A_4 .

Die vier innersten Reflexe bei SAUTERS Aufnahmen mit nur gefilterter Chromstrahlung sind ohne Zweifel auf falsche Strahlung zurückzuführen, denn alle hiesigen Aufnahmen mit an Steinsalz reflektierter Kupferstrahlung zeigen außer dem durch $\lambda/2$ erzeugten Reflex keine weiteren Interferenzen innerhalb A_1 . Bei Verwendung einer offenen Röhre, wie das bei SAUTER der Fall war, ist es schwierig, reine Strahlung zu erhalten, insbesondere bei der Erzeugung der langwelligen Chromstrahlung. Ohne Prüfung auf Strahlenreinheit kann man daher aus einer solchen Aufnahme keine Schlüsse ziehen.

3. Über die ungeraden Basisinterferenzen.

SAUTER teilt mit¹⁾, daß er den ungeraden Basisreflex (050) mit großer Intensität gefunden hat, dagegen sei der Reflex (030) nicht vorhanden. In einer späteren Mitteilung²⁾ zeigt SAUTER eine zur Untersuchung der Basisinterferenzen hergestellte Goniometeraufnahme von Ramiefasern, die deutlich den Reflex (030), nicht aber (050) erkennen läßt. Im Originalfilm soll (050) schwach erkennbar sein. Auf diesen offensichtlichen Widerspruch in den beiden Aufnahmen geht SAUTER nicht ein. Gegen den intensiven Reflex (050) wenden MEYER und MARK mit Recht ein, daß bei senkrechter Durchstrahlung der Faser wie bei der SAUTERSchen Aufnahme (Reflexionswinkel für $(050) = 22^\circ$) die Abweichung von der Reflexionsstellung viel zu groß ist.

Wir haben nun systematisch die verschiedenen Ordnungen der diatropen Reflexionen durchgemustert, indem wir viele Einzelaufnahmen gemacht haben, bei denen jeweils das Präparat für eine Ordnung der Basis in Reflexionsstellung gedreht wurde. Solche Aufnahmen haben wir sowohl mit Röntgenkammer mit ebenem Film als auch mit einer Zylinderkammer durchgeführt. Bei Aufnahmen in der Zylinderkammer stand das Präparat senkrecht zur Zylinderachse. Schwenkaufnahmen, wie sie vielfach für diese Untersuchungen

¹⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) 35 (1937) 83. ²⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) 37 (1937) 161.

üblich sind, sind hierfür nicht geeignet, da hierbei Verschmierung der Interferenzen auftritt. Wir sind zu folgendem Ergebnis gekommen:

Reflexionen der Basisebene,

1. Ordnung.	Reflexionswinkel=	$4^{\circ} 20'$	sehr schwach vorhanden.
2. „	„	$= 8^{\circ} 40'$	mittelstark.
3. „	„	$= 13^{\circ} 20'$	schwach, aber sehr deutlich vorhanden.
4. „	„	$= 17^{\circ} 30'$	sehr stark (sehr viel stärker als die 2. Ordnung).
5. „	„	$= 22^{\circ} 0'$	nur äußerst schwach vorhanden.
6. „	„	$= 26^{\circ} 40'$	sehr schwach.
7. „	„	$= 31^{\circ} 30'$	nicht vorhanden
8. „	„	$= 36^{\circ} 45'$	mittelstark.
9. „	„	$= 42^{\circ} 20'$	nicht vorhanden
10. „	„	$= 48^{\circ} 20'$	schwach.

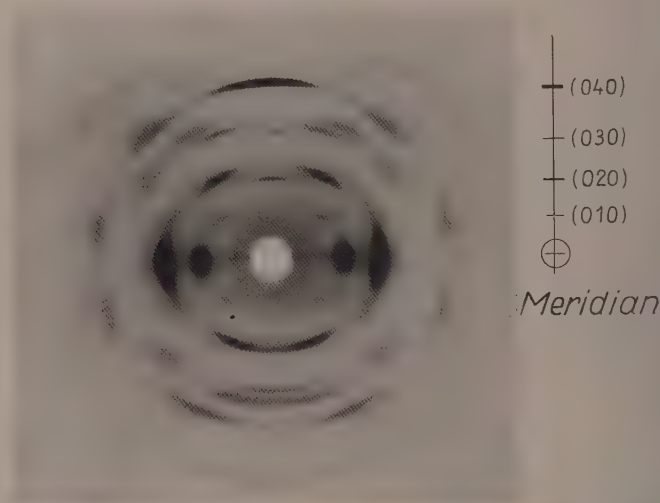


Fig. 3. Schiefe monochromatische Aufnahme in ebener Kammer, auf die 3. Ordnung der Basisreflexion eingestellt.

Die 1. Ordnung ist sehr schwach und ist daher nur auf sehr klaren Röntgendiagrammen zu erkennen. Wie deutlich die 3. Ordnung ist, zeigt die Aufnahme in Fig. 3, die mit an Steinsalz reflektierter *Cu*-Strahlung auf ebenem Film aufgenommen worden ist. Wir erhalten also wie SAUTER in seiner Goniometeraufnahme die

3. Ordnung des diatropen Reflexes mit großer Deutlichkeit. Diese Aufnahme läßt auch die starke Intensität der 4. Ordnung erkennen. Bei der Einstellung auf die 5. Ordnung ist der Reflex, den SAUTER fälschlicherweise als diatropen Punkt angesprochen hat, deutlich in zwei seitlich vom Meridian liegende Reflexe aufgespalten; nur äußerst

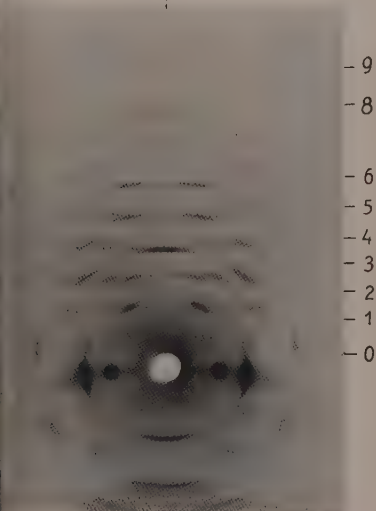
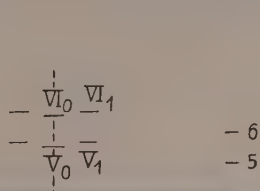


Fig. 4. Schiefe Aufnahme in Zylinderkammer auf die 6. Ordnung eingestellt.

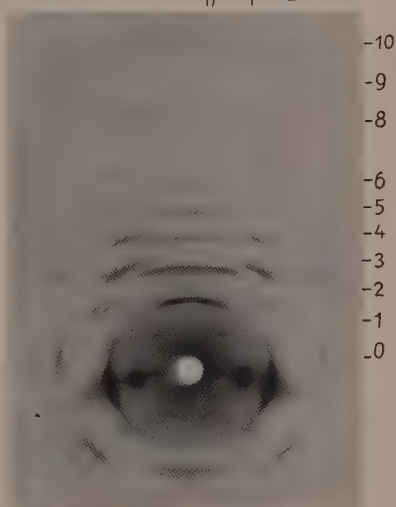
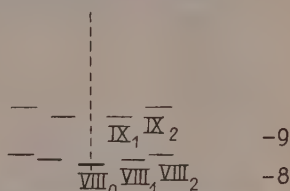


Fig. 5. Schiefe Aufnahme in Zylinderkammer auf die 9. Ordnung eingestellt.

schwach ist ein Meridianreflex erkennbar. Auch noch bei Einstellung auf die 6. Ordnung (siehe Fig. 4) ist diese Aufspaltung zu sehen. Durchstrahlt man, wie SAUTER, das Faserbündel senkrecht zur Faserachse, so verschmelzen diese beiden Interferenzen zu einem Reflex und täuschen so einen intensiven Basisreflex vor. Fig. 4 zeigt, daß die starke Reflexion auf der 6. Schichtlinie ebenfalls aufgespalten ist. Nur ein sehr schwacher diatroper Punkt ist zu erkennen. Die

7. Schichtlinie ist äußerst schwach, Einzelheiten sind nicht beobachtbar. Die 8. Ordnung der Basisreflexion ist sehr scharf und ziemlich stark. Außerdem sind je zwei seitlich liegende deutlich getrennte Interferenzen (VIII_1 und VIII_2) zu erkennen (siehe Fig. 5). Diese Aufnahme zeigt auch die Reflexe IX_1 und IX_2 auf der 9. Schichtlinie. Ein Meridianreflex IX_0 ist nicht vorhanden. Die 10. Ordnung der diatropen Reflexion ist schwach aber deutlich vorhanden.

Aus der genauen Nachprüfung der Basisreflexe geht hervor, daß der vermeintliche intensive Reflex (050) von SAUTER tatsächlich nicht zu Recht besteht, sondern eine Verschmelzung der Interferenzen (051) bzw. (150) darstellt und daß nur ein äußerst schwacher Meridianreflex (050) vorhanden ist. Demgegenüber aber ist die ungerade diatrophe Reflexion (030), die ebenfalls nicht mit dem MEYER-MARK-schen Strukturmodell der Cellulose verträglich ist, sehr deutlich nachgewiesen.

MEYER und MISCH¹⁾ haben in neuerer Zeit diesen Reflex (030) ebenfalls nachgeprüft und konnten ihn nicht finden. Auf ihrer reproduzierten Aufnahme ist selbst der sehr intensive Reflex (040) sehr schwach²⁾, so daß (030) nicht erkennbar sein kann. Die Aufnahme spricht daher nicht gegen das Vorhandensein der 3. Ordnung der Basisreflexe. Auch die Folgerung von MEYER und MISCH ist zu berichtigen, daß wenn (030) überhaupt vorhanden ist, dieser Reflex mindestens außerordentlich schwach sei, und zwar schwach gegen (020), (020) schwach gegen (040) und (040) schwach gegen (002). Der Reflex (040) ist aber bei richtig justierten Aufnahmen fast so stark wie (002), so daß (030) nicht drei Größenordnungen schwächer wäre als (002), sondern nur zwei Größenordnungen. Unsere auf die 3. Ordnung eingestellten Aufnahmen zeigen eindeutig, daß (030) so stark ist wie der bekannte und sehr wichtige Reflex $I_1 = (110)$.

MEYER und MARK³⁾ begründen ihre Ablehnung der Interferenz (030) außerdem noch mit dem Hinweis, daß ein eventuell vorhandener schwacher Reflex an dieser Stelle durch in der Cellulose vorhandene Nichtcellulosebestandteile (Pentosane usw.) hervorgerufen sein könnte. Wir haben daher auch noch eine Aufnahme von sehr

¹⁾ K. H. MEYER und L. MISCH, *Helv. chim. Acta* **20** (1937) 232. ²⁾ MARK und MEYER (*Z. physik. Chem. (B)* **38** (1938) 395) geben übrigens auf den Einwand SAUTERS (*Z. physik. Chem. (B)* **36** (1937) 427) selbst zu, daß diese Aufnahmen schlecht gelungen sei. ³⁾ H. MARK und K. H. MEYER, *Z. physik. Chem. (B)* **38** (1938) 395.

hoch gereinigter Ramie¹⁾ gemacht und (030) mit derselben Intensität beobachtet, wie bei den weniger gereinigten Ramie-Präparaten. Dieses Versuchsergebnis spricht durchaus gegen die Hypothese einer Fremdschubstanz.

Wenn (030) tatsächlich auf eine zweite kristallisierte Komponente der Faser zurückzuführen wäre, dann müßte diese in Faserichtung nicht nur zufällig genau den gleichen Netzebenenabstand haben, sondern auch gleichzeitig dieselbe gute Orientierung wie Cellulose aufweisen. Trotzdem dann also diese Substanz entsprechend der Schärfe von (030) als gut kristallisiert anzunehmen wäre, werden keine weiteren Reflexe dieser Substanz beobachtet. Es sprechen also alle experimentellen Beobachtungen gegen eine Zurückführung von (030) auf eine Fremdschubstanz.

Folgerungen für das Cellulosemodell. Auch MEYER und MARK hatten in ihren beiden ersten Arbeiten den Reflex (030) gefunden und betonten, daß er mit ihrem Cellulosemodell nicht im Einklang steht. Sie bemerken dazu folgendes²⁾:

„Wir müssen zum Schluß noch auf die früher bereits erwähnte Reflexion (030) etwas näher eingehen. Sie ist bei Annahme der Raumgruppe C_2^2 verboten und spricht daher gegen diese Gruppe. Längs der Faserrichtung sind die Glucosereste also nicht exakt mit der Symmetrie einer digonalen Schraubenachse angeordnet, sondern nur in einer gewissen Annäherung. Daß diese Annäherung allerdings sehr weitgehend ist, zeigt die äußerst geringe Intensität von (030). Ob die kristallographische Ungleichwertigkeit je zweier im Elementarvolumen übereinander lagernder Glucosereste, die aus der Existenz dieser Interferenz folgt, durch eine etwas verschiedene Anordnung spezieller Atome bewirkt wird oder dadurch, daß je zwei aufeinanderfolgende O-Brücken konfiguratив etwas verschieden — z. B. etwas verschieden lang — sind, läßt sich nicht entscheiden. Jedenfalls läßt diese Reflexion unser Modell wiederum als eine erste Näherung erscheinen, die in dem Sinne zu verfeinern ist, daß eine O-Brücke mit der zweitnächsten translatorisch identisch, mit der nächsten

¹⁾ Ungebleichte Rohramie wurde nach E. SCHMIDT mit Chlordioxyd-Natriumflorit erschöpfend behandelt und unter Ausschluß von Luftsauerstoff mit 2% igem Kali extrahiert. Die Faser (Aschengehalt 0.02%) ist sicher pentosanfrei und ohne sonstige Verunreinigungen — wenn überhaupt vorhanden — höchstens in sehr geringen Mengen enthalten, daß sie im Röntgenbild nicht mehr zum Ausdruck kommen. ²⁾ H. MARK und K. H. MEYER, Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 115.

zwar sehr ähnlich aber nicht völlig kristallographisch gleichwertig ist.“

In der Arbeit von ANDRESS¹⁾, in der die Intensitäten der Celluloseinterferenzen berechnet werden, ist von dieser ungeraden Reflexion nicht mehr die Rede. Nachdem nun in der vorliegenden Untersuchung im Gegensatz zu der letzten Arbeit von MEYER und MISCH dieser Reflex mit nicht zu unterschätzender Intensität als zum Diagramm der Cellulose gehörig erwiesen ist, erscheint es nicht mehr angängig, über ihn bei der Diskussion des Cellulosemodells hinwegzugehen.

Die ungeraden Ordnungen verbieten vor allem die zweizählige Schraubenachse, die dem Modell von MEYER und MARK zugrunde liegt. SAUTER nahm deshalb in seiner Habilitationsarbeit an, da er (050) gefunden zu haben glaubte, daß die Ebenen der Glucose-ringe nicht parallel übereinander stehen, sondern daß ihre Projektionen auf die Basis einen ziemlich großen spitzen Winkel einschließen. Das ist nun eine falsche Folgerung, worauf auch schon MEYER und MARK in ihrer Kritik hingewiesen haben. Durch eine solche Drehung des Glucoserings um eine Achse parallel zur Faserachse bewegt sich jedes Atom in seiner zur Basis parallelen Ebene, d. h. die Belegungsdichte aller zur Basis parallelen Ebenen bleibt erhalten, so daß bei den Basisreflexionen überhaupt keine Intensitätsänderung eintreten kann. Die Änderung, die die ungeraden diatropen Reflexionen verlangen, ist viel tiefgreifender als SAUTER annehmen wollte. Es wird der Aufbau der Glucoseketten geändert werden müssen, damit (030) oder weitere ungerade Basisinterferenzen auftreten können. Dies ist aber nur dann möglich, wenn je zwei aufeinanderfolgende Glucosegruppen nicht völlig identisch sind, eine Forderung, die auch mit dem Nachweis des schwachen Reflexes (010) im Einklang steht.

In diesem Zusammenhang muß daran erinnert werden, daß SPONSLER und DORE in ihrem Cellulosemodell Glucoseketten annahmen, die nicht durch die Cellobiosebindung verkettet sind, also nicht jeweils 1-4-Bindung aufweisen, sondern abwechselnd in 1-1- und 4-4-Bindung aneinander gereiht sind (siehe die Skizze von SPONSLER und DORE in Fig. 6). Diese Gegeneinanderstellung der Glucosegruppen ergibt Netzebenenscharen mit dem Abstand der ganzen und ein Drittel der Identitätsperiode. SPONSLER und DORE

1) K. R. ANDRESS, Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 380.

haben geglaubt, diese Netzebenenabstände aus ihren Röntgendiagrammen begründen zu können, zweifellos war aber die von ihnen gefundene große Intensität der 1. und 3. Ordnung nur durch ihre Aufnahmetechnik vorgetäuscht. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung mit einwandfreier Aufnahmetechnik zeigt, daß zwar beide Reflexe vorhanden sind, aber (010) nur mit sehr geringer Intensität. Wenn auch nichts Sicheres über die zu erwartenden Intensitäten von (010) und (030) ohne eingehende Intensitätsberechnung ausgesagt werden kann, so hat es doch den Anschein, daß für die SPONSLER-DORESchen Celluloseketten die beiden Reflexe stärker auftreten müßten.

Zusammenfassend ergibt sich, daß das MEYER-MARKSche Modell mit der Schraubenachse alle ungeraden Basisreflexionen verbietet, während dagegen experimentell die 3. und die 1. Ordnung beobachtet sind. Das Modell von SPONSLER und DORE erfordert das Vorhandensein der ersten und dritten Basisreflexion aber offenbar mit größerer Intensität. Um hier einen Ausweg zu finden, könnte man an die Möglichkeit denken, daß beide Anordnungen der Glucoseketten vielleicht regellos abwechselnd in der Cellulose enthalten sind¹⁾. Es wäre dann voraussichtlich eine Übereinstimmung mit dem Röntgendiagramm zu erzielen. Es sei aber ausdrücklich hervorgehoben, daß dies nur ein Vorschlag zu einem Kompromiß ist, der durch keine weitere Beobachtung begründet ist, sondern lediglich bezweckt, zu zeigen, welche Möglichkeiten sich ergeben, um das Röntgendiagramm der Cellulose im Rahmen hauptvalenzmäßiger Verknüpfungen verständlich zu machen (bekanntlich sprechen gewichtige chemische Gründe

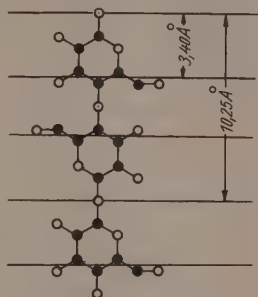


Fig. 6. Abbildung von SPONSLER und DORE, die die 1-1- und 4-4-Verknüpfung der Glucosegruppen zeigt.

● = C-Atome, ○ = O-Atome.

¹⁾ Wir wollen nicht unerwähnt lassen, daß auch diese Möglichkeit bereits in der Arbeit von SPONSLER und DORE (4. Colloid Symposium Monograph (1926) 74) enthalten ist. Diese Verfasser schreiben: „Unsere nächste Aufgabe ist also, die Brücke zwischen den Glucoseeinheiten zu bestimmen. Es gibt drei mögliche Formen: a) eine, in welcher C_1 an C_1 und C_4 an C_4 von benachbarten Einheiten gebunden ist, b) eine andere, in welcher C_1 an C_4 der nächstfolgenden Einheit gebunden ist, und c) eine dritte, in welcher diese beiden Typen vereint sind.“
zitiert nach Cellulosechem. 11 (1930) 186.

gegen die Annahme der SPONSLER-DORESchen Ketten). Nach dem heutigen Stand ist ein vollkommen anderes Cellulosemodell noch nicht auszuschließen, das möglicherweise ohne zusätzliche Hypothese mit dem Röntgendiagramm verträglich ist, denn man darf nicht vergessen, daß bei Cellulose die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen nicht zwangsläufig zu einem Atommodell führen, sondern daß nur die an Hand chemischer Überlegungen in die Elementarzelle gestellte Atomanordnung daraufhin geprüft werden kann, ob sie mit den Röntgeninterferenzen in Übereinstimmung ist oder nicht.

4. Das Strukturmodell der Cellulose von SAUTER.

SAUTER hat in seiner Habilitationsarbeit ein neues Modell der Cellulose aufzustellen versucht. Gegenüber dem Modell von MEYER und MARK weist es zwei Änderungen auf.

1. SAUTER¹⁾ übernimmt die Gitterdimensionen von SPONSLER und DORE und führt die bisher rhombische Zelle durch Einführung des Winkels $\beta = 85^\circ$ in eine monokline über und gibt in dieser Elementarzelle dem Reflex A_4 eine neue Zuordnung.

2. Die Ebenen der Glucosegruppen stehen nicht parallel übereinander, sondern ihre Projektionen auf die Basis schließen einen ziemlich großen spitzen Winkel ein.

Zu 1. GROSS und CLARK²⁾ haben gezeigt, daß durch einfache Achsentransformation die Gitterzelle von SAUTER in die MEYER-MARKSche Zelle übergeführt werden kann. Beide Modelle sind daher bis auf die von SAUTER angenommene Verdrehung der Hälfte der Glucosegruppen identisch.

Da die Gitterzelle von SAUTER doppelt so groß ist als die Zelle von MEYER und MARK, sind hier Reflexionen möglich, die nach MEYER und MARK nicht auftreten können. Bei SAUTER hat der Reflex A_1 [(101) nach MEYER und MARK] die Indices (002). Nach SAUTER soll die Ebene A_4 [(002) nach MEYER und MARK] auf Grund einer Goniometeraufnahme höher orientierter Cellulose parallel A sein und erhält die Indices (003). In der Zelle von MEYER und MARK kann eine solche Zuordnung nicht gegeben werden. Rein formell ist diese SAUTERSche Darstellung möglich, es kann ihr aber keine sinngemäße Deutung gegeben werden.

¹⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 83.
G. L. CLARK, Z. Kristallogr. **99** (1938) 357.

²⁾ S. T. GROSS und

Es ergibt sich nämlich folgender Widerspruch zwischen SAUTERS Modell und seiner Indizierung des Cellulosedigramms. In MEYER-MARKS Modell stellt die Reflexion A_4 die Interferenz der Netzebenen-schar dar, in der alle Glucosegruppen liegen, wodurch die große Intensität dieses Reflexes erklärt wird. Wenn auch SAUTER die Hälfte der Glucoseringe aus dieser Ebene herausdreht, so hat doch durch die verbleibende Hälfte der Glucosegruppen diese Netzebene immer noch eine sehr dichte Belegung, so daß sie unbedingt einen intensiven Äquatorreflex geben muß. SAUTER ordnet aber in seinem Diagramm dieser Ebene, die also einen Winkel von etwa 45° mit der Ebene A_1 bildet, überhaupt keinen Reflex zu, er läßt hier also einfach die Interferenz einer Netzebenen-schar außer acht, die selbst nach seiner Vorstellung noch die Hälfte aller Glucoseringe enthält.

Daß seine Goniometeraufnahme nicht zu dem Schluß berechtigt, daß die Ebenen A_1 und A_4 parallel sind, haben, wie eingangs schon erwähnt wurde, GROSS und CLARK in ihrer Arbeit gezeigt.

Nach der Gitterzelle von SAUTER sind innerhalb des Reflexes A_1 vier weitere Interferenzen möglich, nämlich (101), (101), (100) und (001), die SAUTER in seiner Aufnahme mit Chrom K_α -Strahlung gefunden zu haben glaubte. Die Zelle von MEYER und MARK läßt innerhalb A_1 nur zwei weitere Reflexe (100) und (001) zu.

Da alle Reflexe SAUTERS innerhalb A_1 sich als unrichtig erwiesen haben, und da die Indizierung der Ebene A_4 mit (003) in der SAUTERSchen Zelle falsch ist, ist kein Grund mehr vorhanden, die größere SPONSLER-DORE-SAUTERSche Zelle an Stelle der MEYER-MARKSchen zu wählen.

Zu 2. Die von SAUTER vorgeschlagene Verdrehung der Glucose-ringe sollte dem Auftreten der ungeraden diatropen Reflexe gerecht werden. Da diese Folgerung falsch ist, fehlt jeder Grund anzunehmen, daß ein Teil der Glucoseringe aus der Ebene A_4 herausgedreht ist. SAUTER¹⁾ sagt später selbst, daß diese Verdrehung nur schematisch gedacht gewesen sei.

Hinsichtlich des Vorschlages von SAUTER stimmen wir also mit der völligen Ablehnung durch MEYER und MARK überein.

5. Die Gitterzelle und das Strukturmodell von SPONSLER und DORE.

Vor MEYER und MARK haben SPONSLER und DORE ein Strukturmodell für die Cellulose angegeben. Wir wollen hier zeigen, daß dieses

¹⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 427.

Modell schon sehr weitgehend unseren heutigen Kenntnissen über die Cellulose entsprach. Sie haben die rhombische Zelle mit den Achsen

$$A=10\cdot8\text{ \AA}, B=10\cdot25\text{ \AA} \text{ und } C=12\cdot20\text{ \AA}$$

zugrunde gelegt. Wie diese Zelle mit der von MEYER und MARK zusammenhängt, zeigt die Fig. 7. Aus den Achsenwerten von SPONSLE und DORE errechnen sich für die monokline MEYER-MARKSche Zelle die Werte:

$$a=8\cdot15\text{ \AA}, b=10\cdot25\text{ \AA}, c=8\cdot15\text{ \AA} \text{ und } \beta=83^\circ.$$

Diese Werte stimmen also fast mit den MEYER-MARKSchen Angaben

$$a=8\cdot30\text{ \AA}, b=10\cdot3\text{ \AA}, c=7\cdot96\text{ \AA} \text{ und } \beta=84^\circ$$

überein. Das rhombische Gitter bewirkt, daß in der abgeleiteten monoklinen Zelle die a -Achse gleich der c -Achse wird. Bei MEYER und MARK ist nur die a -Achse um $0\cdot2\text{ \AA}$ größer, die c -Achse um diesen Betrag kleiner und die monoklinen Winkel sind praktisch gleich, im übrigen beschreiben aber beide Zellen das gleiche Gitter¹⁾. Vor allen Dingen vermag die aus den

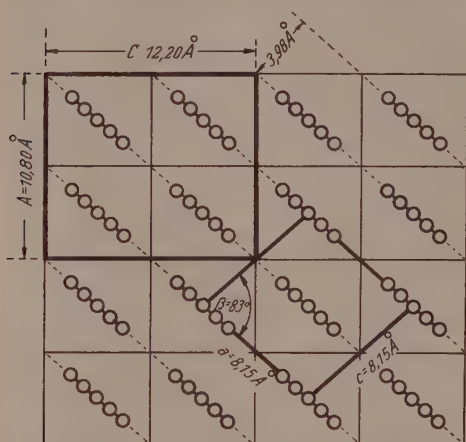


Fig. 7. Ableitung der MEYER-MARKSchen Gitterzelle aus der von SPONSLE und DORE.

SPONSLE-DORESchen Achsenwerten aufgestellte quadratische Form

$$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = \frac{h^2}{10\cdot8^2} + \frac{k^2}{10\cdot25^2} + \frac{l^2}{12\cdot20^2}$$

schon die Interferenzpunkte A_1 und A_2 richtig wiederzugeben, was das Gitter von POLANYI mit der rhombischen Zelle

$$a=8\cdot45\text{ \AA}, b=10\cdot2\text{ \AA} \text{ und } c=7\cdot9\text{ \AA}$$

nicht vermochte. Da es sich bei MEYER und MARK also nicht um ein grundlegend anderes Gitter handelt, sondern nur um eine Achsentransformation²⁾ und um eine geringe quantitative Verbesserung, so

¹⁾ Für den Fernerstehenden sei daran erinnert, daß bei der Transformation der Gitterzellen die Atomanordnung völlig unberührt bleibt.

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Bei der Besprechung eines Buches von J. R. KATZ in Z. Elektrochem. 41 (1935) 635 sagt U. DEHLINGER, daß, wie

folgt ohne weiteres, daß das SPONSLER-DORESche Gitter — da es die größere Zelle hat — auch alle anderen Celluloseinterferenzen wiederzugeben vermag. Daß dabei auch die quantitative Übereinstimmung recht gut ist, zeigt die Tabelle 1, in der die Werte $4 \sin^2 \vartheta / \lambda^2$, wie sie sich aus der rhombischen quadratischen Form von SPONSLER und DORE ergeben, den gemessenen und berechneten Werten von ANDRESS (MEYER-MARKSche Zelle) und unserer Ausmessung gegenübergestellt werden. Die Indices ($h'k'l'$) der Netzebenen im Gitter nach SPONSLER und DORE hängen mit den Indices (hkl) nach MEYER und MARK nach folgenden Transformationsgleichungen zusammen:

$$h' = h - l, \quad k' = k \quad \text{und} \quad l' = h + l.$$

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, ist nur für den Reflex A_4 keine quantitative Übereinstimmung mit der Berechnung in der rhombischen Gitterzelle vorhanden. Die relativ gute Übereinstimmung zwingt aber zu der Frage, ob durch eine etwas andere Wahl der Größen der Achsenwerte auch A_4 innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Berechnung in Übereinstimmung gebracht werden kann. Wenn die rhombische Indizierung des Cellulosedigramms streng durchführbar sein soll, muß, wie kurz gezeigt wird, eine einfache Beziehung erfüllt sein.

Die quadratische Form für das rhombische System lautet:

$$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Für $A_1 = (002)$ gilt also:

$$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = \frac{4}{c^2} = 0.0280; \quad \text{hieraus } c = 11.95 \text{ \AA}.$$

Für $A_2 = (200)$ gilt:

$$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = \frac{4}{a^2} = 0.0348; \quad \text{hieraus } a = 10.72 \text{ \AA}.$$

Für $A_4 = (202)$ gilt nun:

$$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = \frac{4}{a^2} + \frac{4}{c^2}.$$

Die Bedingung für rhombische Indizierung lautet daher:

$$\left(\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \right)_{A_1} + \left(\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \right)_{A_2} = \left(\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \right)_{A_4}.$$

In der Literatur bekannt sei, die SPONSLER-DORESche und die MEYER-MARKSche Gitterzelle durch Achsentransformation ineinander übergehen. Uns sind jedoch keine weiteren Literaturstellen bekannt.

Tabelle 1. Berechnung der Celluloseinterferenzen mit der quadratischen Form nach SPONSLER und DORE und Vergleich mit der Messung und der Berechnung von ANDRESS und unserer Messung.

Reflex	Intensität	$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$ gemessen		Monokline Zelle nach ANDRESS		Rhombische Zelle nach SPONSLER und DORE	
		Verfasser	ANDRESS	$(h k l)$	$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$	$(h' k' l')$	$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$
					berechnet		berechnet
A ₁	stark	0'0280	0'0284	(1 0 1)	0'0281	(0 0 2)	0'0269
A ₂	stark	0'0348	0'0348	(1 0 $\bar{1}$)	0'0347	(2 0 0)	0'0343
—	—	—	—	(2 0 0)	0'0598	(2 0 2)	0'0612
A ₄	sehr stark	0'0661	0'0660	(0 0 2)	0'0659	(2 0 2)	0'0612
A ₈	schwach	0'142	0'149	(3 0 1)	0'141	(2 0 4)	0'142
				(0 0 3)	0'148	(3 0 3)	0'145
				(1 0 3)	0'153	(2 0 4)	0'142
				(4 0 0)	0'240	(4 0 4)	0'245
A ₉	schwach	0'240	0'240	(3 0 3)	0'253	(0 0 6)	0'242
A ₁₀	mittel	0'262	0'264	(0 0 4)	0'264	(4 0 4)	0'245
I ₁	sehr schwach	0'0251	0'0245	(1 1 0)	0'0244	(1 1 1)	0'0248
I ₅	schwach	0'146	0'149	(3 1 0)	0'145	(3 1 3)	0'147
				(2 1 $\bar{2}$)	0'149	(4 1 0)	0'147
				(3 1 1)	0'150	(2 1 4)	0'151
				(1 1 3)	0'182	(4 1 2)	0'174
I ₇	schwach	0'188	0'190	(3 1 2)	0'190	(1 1 5)	0'186
				(2 1 3)	0'198	(1 1 5)	
II ₀	mittel	0'0385	0'0384	(0 2 0)	0'0378	(0 2 0)	0'0381
II ₁	stark	0'0535	0'0540	(1 2 0)	0'0528	(1 2 1)	0'0534
				(0 2 1)	0'0543	(1 2 1)	
II ₃	schwach	0'107	0'106	(2 2 1)	0'107	(1 2 3)	0'107
				(1 2 2)	0'112	(1 2 3)	
II ₄	sehr schwach	0'123	0'122	(2 2 $\bar{1}$)	0'121	(3 2 1)	0'122
				(1 2 2)	0'125	(3 2 $\bar{1}$)	
II ₅	s. s. schwach	0'170	0'176	(3 2 0)	0'173	(3 2 3)	0'176
III ₁	mittel	0'100	0'100	(1 3 0)	0'100	(1 3 1)	0'101
				(0 3 1)	0'101	(1 3 1)	
III ₂	schwach	0'118	0'116	(1 3 1)	0'113	(0 3 2)	0'113
				(1 3 $\bar{1}$)	0'120	(2 3 0)	0'120
III ₃	mittel	0'146	0'145	(2 3 0)	0'145	(2 3 2)	0'147
			0'150	(0 3 2)	0'151	(2 3 2)	
IV ₀	sehr stark	0'149	0'151	(0 4 0)	0'151	(0 4 0)	0'152
IV ₁	schwach	0'183	0'184	(1 4 $\bar{1}$)	0'186	(2 4 0)	0'187
IV ₂	mittel	0'214	0'214	(2 4 0)	0'211	(2 4 2)	0'212
				(0 4 2)	0'217	(2 4 2)	

Für A_1 und A_2 ist die Summe der quadratischen Ausdrücke 0'0628, während für $A_4 \pm \sin^2 \vartheta / \lambda^2 = 0'0661$ gemessen wird; danach wäre für $\sin \vartheta_{A_4} = 0'193$ rhombische Indizierung möglich, es wird aber $\sin \vartheta_{A_4} = 0'198$ beobachtet. Die Abweichung ist zwar sehr klein, sie liegt aber etwas außerhalb der Fehlergrenzen, so daß die Cellulosestruktur auch bei Wahl der SPONSLER-DORESchen Achsenwerte doch schwach monoklin beschrieben werden muß¹⁾. Die Tatsache aber, daß in erster Näherung das Cellulosedigramm rhombisch indiziert werden kann, erklärt, warum im Diagramm so viele Reflexe zusammenfallen.

In Tabelle 2 ist die Vermessung mehrerer Interferenzpunkte²⁾ des Cellulosedigramms zusammengestellt, die bisher im Schrifttum noch nicht wiedergegeben sind.

In dem Strukturmodell von SPONSLER und DORE ist bereits die Vorstellung gegeben, daß Cellulose aus Glucoseeinheiten aufgebaut ist, die durch glucosidische Bindung zu Ketten unendlicher Länge vereint sind, daß die Faserperiode von $10'3 \text{ \AA}$ mit der Länge zweier übereinandergestellter Glucosegruppen übereinstimmt und daß die Ebenen aller Glucosegruppen parallel orientiert sind. Auch sagen diese Forscher bereits, daß die Celluloseketten in der Faserrichtung durch Hauptvalenzkräfte, senkrecht dazu durch Nebenvalenzkräfte zusammengehalten werden.

Da im Schrifttum über den Umfang der Übernahme des SPONSLER-DORESchen Modells durch MEYER und MARK keine Klarheit besteht, wird in Fig. 8 ein Schema dieses Modells wiedergegeben und gleichzeitig darin die Zelle verdeutlicht, die MEYER und MARK später wählten. Es geht anschaulich daraus hervor, daß bis auf die andersartige Verknüpfung der Glucosegruppen von MEYER und MARK tatsächlich nichts wesentliches mehr geändert wurde. Den tatsächlichen Verhältnissen würde es daher besser entsprechen, wenn in Zukunft das zur Zeit übliche Cellulosemodell nicht als MEYER-MARKSches, sondern mindestens als SPONSLER-MEYER-MARKSches Modell bezeichnet würde. Die räumliche Anordnung der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome in der Glucoseeinheit, die in dem Schema in Fig. 8 nicht

¹⁾ Siehe die von SAUTER aufgestellte Gitterzelle (Z. physik. Chem. (B) 35 1937) 83).

²⁾ Nach brieflicher Mitteilung hat Herr Dr. R. ROSEMAN im Institut von Herrn Prof. R. GLOCKER die Interferenzen II_6 , II_7 , III_4 und III_5 ebenfalls vermessen. Seine Werte und seine Indizierung stimmen mit unseren Angaben überein.

Tabelle 2.

Ausmessung und Indizierung weiterer Celluloseinterferenzen.

Reflex	Intensität	$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$ gemessen	$(h k l)$	$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$ berechnet nach ANDRESS
I ₀	sehr schwach	0.00965	(0 1 0)	0.00947
I ₃	s. s. schwach	0.0801	(0 1 2)	0.0754
			(2 1 1)	0.0793
II ₆	sehr schwach	0.231	(3 2 2)	0.218
			(2 2 3)	0.226
II ₇	sehr schwach	0.279	(4 2 0)	0.277
			(4 2 1)	0.280
II ₈	sehr schwach	0.381	(4 2 2)	0.369
			(2 2 4)	0.387
III ₀	schwach	0.0833	(0 3 0)	0.0852
III ₄	schwach	0.221	(3 3 0)	0.219
			(3 3 1)	0.226
			(1 3 3)	0.238
III ₅	schwach	0.246	(3 3 1)	0.246
			(1 3 3)	0.258
			(3 4 0)	0.286
IV ₃	sehr schwach	0.290	(2 4 2)	0.290
			(3 4 1)	0.293
			(1 4 3)	0.305
IV ₄	sehr schwach	0.313	(3 4 1)	0.312
			(1 4 3)	0.324
V ₁	mittel	0.246	(1 5 0)	0.252
			(0 5 1)	0.254
VI ₁	mittel	0.345	(1 6 0)	0.356
			(0 6 1)	0.358
VIII ₀	mittel	0.593	(0 8 0)	0.606
			(1 8 0)	0.621
VIII ₁	schwach	0.623	(0 8 1)	0.622
			(1 8 1)	0.634
			(1 8 1)	0.641
VIII ₂	schwach	0.652	(2 8 0)	0.666
			(0 8 2)	0.672
			(1 9 0)	0.772
IX ₁	schwach	0.763	(0 9 1)	0.774
			(1 9 1)	0.785
			(2 9 0)	0.817
IX ₂	schwach	0.823	(0 9 2)	0.823
			(2 9 1)	0.827
			(1 9 2)	0.831
X ₀	schwach	0.934	(0, 10, 0)	0.947

zum Ausdruck kommt, ist aus der von SPONSLER und DORE gegebenen Abbildung in Fig. 9 zu ersehen. Diese Verfasser haben die von BRAGG gegebenen Atomradien benutzt und unter Beibehaltung der Tetraederwinkel das Glucosemodell aufgestellt. Erst in neuester Zeit haben

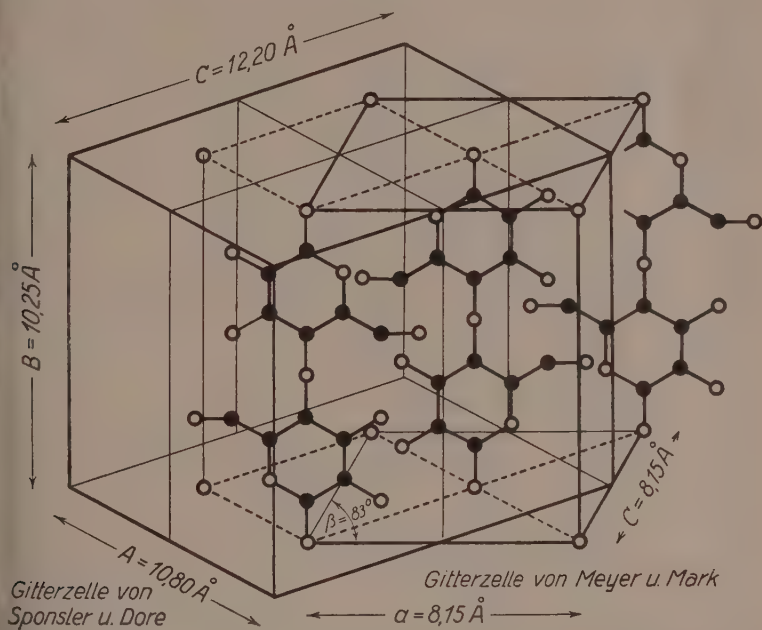


Fig. 8. Das Strukturmodell von Cellulose nach den Angaben von SPONSLER und DORE aus dem Jahr 1926. Die Darstellung zeigt außer der Gitterzelle SPONSLERS auch die später von MEYER und MARK gewählte Elementarzelle.

● = C-Atome, ○ = O-Atome.

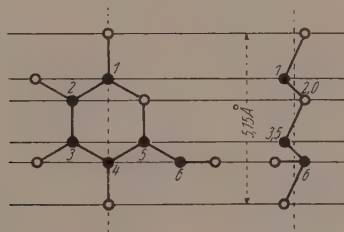


Fig. 9. Räumliche Anordnung der Atome einer Glucoseinheit nach der Abbildung von SPONSLER und DORE. ● = C-Atome, ○ = O-Atome.

MEYER und MISCH¹⁾ ein ganz ähnliches Glucosemodell — allerdings ohne SPONSLER und DORE zu zitieren — in das MEYER-MARKSche Cellulosemodell eingeführt.

Trotz der Bedeutung der SPONSLER-DORESchen Arbeit ist diese in der Literatur nicht genügend beachtet worden²⁾. In ihrer ersten Arbeit über den Bau der Cellulose schreiben MEYER und MARK in einer Anmerkung³⁾: „Im teilweisen Gegensatz zu diesen Autoren (R. O. HERZOG, W. JANCKE, M. POLANYI u. a.) bevorzugt O. L. SPONSLER eine andere Deutung der Röntgenogramme: wir schließen uns aber der Auffassung der erstgenannten Autoren an, da sie uns durch ein größeres und besseres experimentelles Material belegt zu sein scheint.“ Das ist alles, was MEYER und MARK in ihrer ersten Mitteilung über die Arbeiten SPONSLERS zu sagen haben, dessen Strukturmodell sie fast völlig übernehmen. Später erwähnen MEYER und MARK nur kurz und dann oft unzutreffend diese ausführliche Arbeit. In ihrer zweiten Mitteilung schreiben sie⁴⁾: „Von O. L. SPONSLER (später in Gemeinschaft mit DORE wird zur Indizierung der Cellulosedigramme ein anderer Elementarkörper $a = 4.53$, $b = 7.61$, $c = 19.30 \text{ \AA}$ verwendet, der ebenfalls eine ganze Reihe von Interferenzen wiedergeben vermag, aber z. B. den Punkt 011 unter keinen Umständen erklären kann. (Anmerkung: Dieser Punkt, der ganz bestimmt vorhanden ist, und dessen $\sin^2 \theta \approx 2$ vielleicht noch etwas besser auf 110 stimmt, läßt sich auch nicht durch Verdoppelung der a - oder b -Achse wiedergeben.) Die von SPONSLER verwendete Versuchsanordnung war so, daß sie diesen Punkt und alle auf der ersten Schichtlinie des Faserdiagramms liegenden nicht beobachten konnten: sie sind daher zu einer unzureichenden quadratischen Form gelangt.“ Hiergegen ist zu sagen, daß die Angaben MEYER und MARKS über den Elementarkörper von SPONSLER und DORE falsch sind, denn SPONSLER und DORE schreiben eindeutig und unmißverständlich in der Zusammenfassung ihrer Arbeit⁵⁾: „Eine Gruppe von acht Glucoseeinheiten ist die einfachste Einheit, welche die Cellulosestruktur repräsentieren kann. Dies stimmt mit der kristallographischen Einhei-

¹⁾ K. H. MEYER und L. MISCH, *Helv. chim. Acta* **20** 1937 231.

²⁾ K. FREUDENBERG, *Cellulosechem.* **11** 1930 185. ³⁾ H. MARK und K. F.

MEYER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **61** 1928 593. ⁴⁾ H. MARK und K. H. MEYER,

Z. physik. Chem. **B** **2** 1929 115. ⁵⁾ O. L. SPONSLER und W. H. DORE,

Colloid Symposium Monograph, 1926, S. 174. Zitiert nach *Cellulosechem.* **1** (1930) 186.

von den Achsen: $a=10'80$, $b=12'20$ und $c=10'25 \text{ \AA}$ überein.“ Mit diesen Werten wird der hier besprochene Punkt $I_1=(110)$ sehr gut als der Punkt (111) in SPONSLER-DOREScher Indizierung wiedergegeben, wie in Tabelle 1 schon gezeigt ist.

In ihrem Buch „Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe“ wird auf S. 113 die SPONSLER-DORESche Arbeit mit den Einwänden abgetan, daß die Wahl des Translationsgitters unzutreffend sei, daß die quadratische Form nicht imstande sei, alle Celluloseinterferenzen wiederzugeben und daß der von ihnen erhaltene Elementarkörper zu klein sei. Wir haben oben gezeigt, daß das Gitter von SPONSLER und DORE dem MEYER-MARKSchen fast völlig gleich ist, daß die quadratische Form alle Celluloseinterferenzen wiedergibt, und ein Blick auf die Fig. 7 und 8 zeigt, daß der Inhalt der Elementarzelle von SPONSLER und DORE nicht zu klein, sondern doppelt so groß ist als bei MEYER und MARK. Die Einwände von MEYER und MARK über die Gitterzelle von SPONSLER und DORE sind also alle nicht zutreffend.

K. H. MEYER schreibt¹⁾: „Von dem SPONSLERSchen Modell wurden nur die Annahmen übernommen, daß die Ketten in der Faserichtung angeordnet sind, daß die Glucosereste flach in einer Ebene liegen und daß zwei Reste einer Kette die Faserperiode ausfüllen.“ MEYER gibt hier wenigstens zum erstenmal zu, daß sie überhaupt auf das SPONSLER-DORESche Modell zurückgegriffen haben. Wie wir hier gezeigt haben, haben aber MEYER und MARK noch wesentlich mehr übernommen, nämlich vor allem die ganze gittermäßige Anordnung der Glucoseketten mit den von SPONSLER und DORE gegebenen Abständen.

Neuerdings machen KRATKY und MARK²⁾ eine unzutreffende Bemerkung über das Strukturmodell von SPONSLER und DORE. Sie schreiben, daß die Untersuchungen von GROSS und CLARK die Richtigkeit des MEYER-MARKSchen Modells beweisen und daß sowohl der von SPONSLER und DORE als auch der von SAUTER stammende Strukturvorschlag als mit den Experimenten nicht im Einklang stehend abzulehnen ist. Hiergegen wollen wir ausdrücklich betonen, daß die Untersuchungen von GROSS und CLARK nichts mit dem Modell von SPONSLER und DORE zu tun haben, da ihre Aufnahmen über die geringen Unterschiede des SPONSLER-DORESchen und des MEYER-MARKSchen Modells nichts auszusagen vermögen.

¹⁾ K. H. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 266. ²⁾ O. KRATKY und I. MARK, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Bd. I. 1938. S. 314.

6. Schlußbetrachtung.

Die kritische Betrachtung der bisher bekannten Tatsachen hinsichtlich des Röntgendiagramms der natürlichen Cellulose führt zu der Feststellung, daß es noch nicht möglich ist, ein Strukturmodell der Cellulose aufzubauen, das diesen Tatsachen in allen Punkten gerecht wird. Im besonderen sind es die ungeraden Basisinterferenzen, die, einwandfrei vorhanden, einer Anordnung, wie sie von MEYER und MARK gegeben worden ist, widersprechen. Auf Grund des bisher vorliegenden Versuchsmaterials ist eine Beseitigung dieser Unsicherheit nicht möglich. So lange diese Unsicherheit aber nicht beseitigt ist, ist es nicht angängig, wie es vielfach namentlich von an der Cellulose interessierten Kreisen geschieht, das Cellulosemodell als gesicherte Grundlage für Betrachtungen bei anderen Arbeitsrichtungen zu wählen.

Ich sage Herrn Prof. K. HESS für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine ständige Unterstützung meinen herzlichen Dank.

Über die Darstellung der Zähigkeiten von binären Gasgemischen durch die gaskinetische Mischungsformel.

Von

Erich Schröer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 3. 39.)

Messungen der Mischungszähigkeiten an den Gemischen H_2-CH_4 , $H_2-C_2H_6$, $H_2-C_2H_2$, $H_2-C_3H_8$, $CH_4-C_2H_2$, $C_2H_2-C_3H_8$ und $C_3H_8-C_3H_6$ von ADZUMI werden nach der kürzlich diskutierten und in bezug auf die SUTHERLAND-Konstante der Mischung vervollständigten Mischungsformel berechnet und im allgemeinen eine unbefriedigende Übereinstimmung gefunden. Die Nichtübereinstimmung wird nicht in der Nichtanwendbarkeit des theoretischen Ansatzes sondern in dem vermutlich nicht hinreichenden Reinheitsgrad der verwendeten Gase, insbesondere des Wasserstoffs gesehen. Gewissermaßen zur Erhärtung dieser Ansicht lassen sich ältere Messungen von KLEINT, die bisher unberechnet geblieben waren, quantitativ durch die Mischungsformel darstellen.

In seiner Arbeit „Studien über die Strömung von Gasmischungen durch Kapillaren, Teil I: Die Viscosität binärer Gasgemische“¹⁾, die mir erst jetzt über das Referat zur Kenntnis gelangte, bemerkt H. ADZUMI, daß er keine Arbeit finden konnte, die sich mit der Diskussion der gaskinetischen Formel für die Zähigkeiten binärer Gemische beschäftigt. Die erschöpfende Diskussion der Mischungsformel habe ich 1936 gegeben²⁾. Da die Mischungsformel als solche gegeben ist, so kann ADZUMI im Endeffekt zu keinen anderen Ergebnissen gelangen, als ich sie, wie es mir scheinen will, in etwas leichter übersehbarer Form seinerzeit mitgeteilt habe.

In die Mischungsformel steckt man bekanntlich hinein:

1. Die Annahme, daß die Gasmoleküle sich wie starrelastische Kugeln verhalten und durch Mischung hieran nichts geändert wird.
2. Die — von der Temperatur abhängigen (SUTHERLAND) — Radien der einzelnen Gase und das arithmetische Mittel als mittleren Stoßquerschnitt.
3. Die Persistenz der Geschwindigkeit durch einen Ausdruck hinreichender Näherung, berechnet mit der Gültigkeit der unter 1. gemachten Annahme.

¹⁾ H. ADZUMI, Bull. chem. Soc. Japan **12** (1937) 199.
 physik. Chem. (B) **34** (1936) 161.

²⁾ E. SCHRÖER, Z.

4. Eine halbempirische Erfassung der potentiellen Energie der Moleküle im Stoß durch die SUTHERLAND-Konstante. Infolge ihres in theoretischer Hinsicht nicht voll bestimmten Charakters erfaßt sie auch andere, sonst nicht berücksichtigte Einflüsse; sie ist die, jedoch einzige, „Anpassungskonstante“. — Zwischen ungleichartigen Molekülen wurde bisher die potentielle Energie als durch das arithmetische Mittel gegeben angenommen. JUNG und SCHMICK¹⁾ haben auf Grund von Überlegungen über die Wechselwirkungen von Di- und Quadrupolen vorgeschlagen, das arithmetische Mittel mit 0,733 zu multiplizieren: ich zeigte, daß das weder mit der Erfahrung übereinstimmt noch theoretisch vertreten werden kann. Ich habe dann unter Heranziehung der Theorie der VAN DER WAALSSchen Kräfte auf empirischem Wege zeigen können, daß nicht das arithmetische Mittel, sondern etwa 95% davon anzusetzen sind. Es läßt sich kein Beweis führen, daß dieser Wert für alle binären Mischungen gelten muß, hingegen haben sich alle Mischungen bis auf eine mit dieser Annahme befriedigend darstellen lassen.

ADZUMI ist in seiner Diskussion nicht so weit gelangt; er erwähnt zwar die Arbeit von JUNG und SCHMICK, und weiterhin, daß nach der LONDONSchen Theorie der VAN DER WAALSSchen Anziehung nur Faktoren ≤ 1 zu erwarten sind, jedoch in der Praxis ermittelt er aus den Versuchen für jedes Gemisch eine eigene SUTHERLAND-Konstante C_{12} und bildet das Verhältnis aus diesem empirischen Werte und dem arithmetischen Mittel; er findet hierfür eine vom Wert $C_{12}:(C_1 \cdot C_2)^{1/2} = 0,733$ bis 1,63 ansteigende Reihe. ADZUMI muß bei der Auswertung anders als ich vorgegangen sein, denn sonst hätte er für den Faktor konstant $\approx 0,95$ finden müssen. Vielleicht liegt das in der Wahl der Werte für die Radien. Wie in meiner Arbeit ausführlich dargelegt ist, hätte man die Radien aus der Potentialkurve zu ermitteln; praktisch geht man zur Berechnung am besten auf die Zähigkeiten der reinen Komponenten zurück. Das ist erlaubt, da die Einzelzähigkeiten theoretisch befriedigend erfaßt sind. Soweit man feststellen kann, entfernt man sich auch nicht von den Werten der Potentialkurve.

Die Nachprüfung an 19 Gasmischungen hat im allgemeinen zu einer recht befriedigenden Darstellung durch die nunmehr auch im C_{12} -Faktor vollständige Mischungsformel geführt. Eine Ausnahme

¹⁾ G. JUNG und H. SCHMICK, Z. physik. Chem. (B) 7 (1930) 130.

schien höchstens beim Gemisch Wasserstoff—Propan vorzuliegen; hier ist es unsicher, ob die Voraussetzungen der Theorie noch zutreffen oder die Meßdaten nicht hinreichend sind.

In seiner Arbeit hat ADZUMI nun noch sieben Gasgemische vermessen, die zum Teil ein interessantes Material für die Diskussion der Mischungsformel sein könnten. Die Berechnung dieser neuen Gaspaare nach der vollständigen Mischungsformel ergibt nun, wie unten in der Tabelle (Nr. 28 bis 31 und 33 bis 35) ersichtlich ist, von Nr. 30 und 31 abgesehen, eine sehr wenig befriedigende Übereinstimmung. Man kann jedoch recht überzeugt sein, daß dies nicht an der Mischungsformel liegt, sondern an den Messungen, die ADZUMI durchgeführt hat. Die Mischungen, die Wasserstoff als Komponente enthalten, fallen besonders durch Nichtübereinstimmung auf. Die Zähigkeitswerte des reinen Wasserstoffes liegen bei ADZUMI erheblich über den verlässlichen Werten der Literatur; ADZUMI kommentiert diese Tatsache nicht weiter. Da die Zähigkeit des Wasserstoffes, wie man aus allen Zahlenbeispielen und den Fig. 1 und 2 sofort ersieht, schon durch geringe Zusätze ganz erheblich geändert wird, so wirkt sich eine solche katastrophal aus¹⁾. Ein Beispiel sei in der Fig. 1 gezeigt: System $H_2-C_2H_2$. Qualitativ bewertet müssen die Meßpunkte sämtlich nach

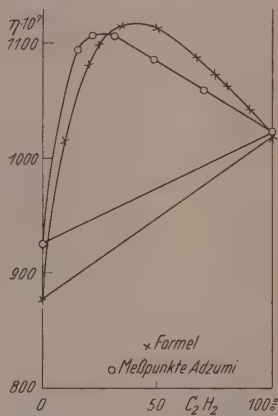


Fig. 1. Mischungszähigkeit: $H_2-C_2H_2$. × Formel, ○ Meßpunkte ADZUMI.

rechts (zu kleineren Wasserstoffkonzentrationen) rücken, aber quantitative Aussagen lassen sich natürlich nicht machen, da weder die Verunreinigung noch das Verhalten ternärer Gemische bekannt ist.

Ich habe bei der Ausrechnung der Gemische absichtlich nicht die Daten von ADZUMI, sondern die besten Literaturdaten für die reinen Komponenten verwendet, da eine Nachprüfung dieser Gemische in nächster Zeit erfolgen soll.

Durch die freundliche Aufmerksamkeit von Herrn W. HUTH sind mir Messungen von drei Gemischen, die als Dissertationsarbeit in

¹⁾ Dieses scheint wirklich der alleinige Fehler zu sein; ein Fehler in der Meßmethodik müßte sich bei allen Mischungen gleichartig auswirken; das ist, wie man an den Mischungen Nr. 30, 31 und 35 sieht, nicht der Fall.

Halle durchgeführt worden sind¹⁾, bekannt geworden. Es handelt sich um die Systeme: $H_2 - O_2$, $H_2 - N_2$, $N_2 - O_2$. Die Berechnung dieser Gemische nach der Mischungsformel ergibt für die anscheinend ausgezeichneten Messungen auch eine ausgezeichnete Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung (siehe Tabelle 1, Nr. 26a, b, 27, 32 und Fig. 2). Dies ist ein Argument mehr, um an die Gültigkeit der im übrigen schon vorher kaum bezweifelte Mischungsformel zu glauben.

Jedoch wirft eines der von ADZUMI untersuchten Gemische, nämlich das System Propylen—Propan, noch ein interessantes Problem auf. Nach der Mischungsformel sollte in diesem System eine schwache positive Abweichung vom arithmetischen Zähigkeitsmittel bestehen, die dem Unterschied in den γ -Werten ($\gamma = 1 + C/T$) zuzuschreiben wäre. Die SUTHERLAND-Konstante für Propylen ist wesentlich höher als die des Propan, d. h. die potentielle Energie des Propylenmoleküls im Stoß ist größer, die abstoßenden Kräfte stärker; es ist durchaus denkbar, daß dieser Effekt an die Doppelbindung geknüpft ist. Durch sorgfältige Versuche wird diese Frage zu prüfen sein; läßt sie sich in diesem Sinne nicht beantworten, so bleibt nur die Annahme der Kugelgestalt für das Propanmolekül als noch zureichende Näherung aufzugeben.

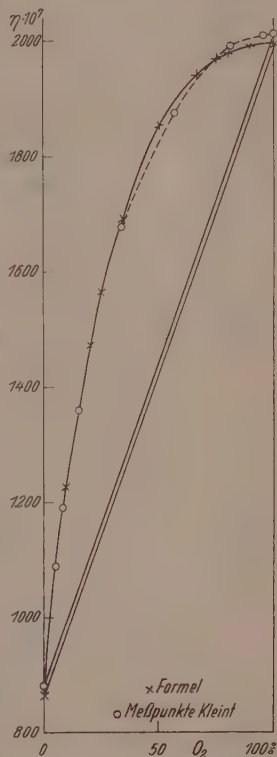


Fig. 2. Mischungszähigkeit: $H_2 - O_2$. \times Formel, \circ Meßpunkte KLEINT.

Anhang: Die praktische Ermittlung der Persistenzfunktion.

In der Formel für die Mischungszähigkeit

$$\eta_{12} = \frac{\eta_{11}}{1 + n_2/n_1 A_1} + \frac{\eta_{22}}{1 + n_1/n_2 A_2}$$

¹⁾ F. KLEINT, Beiträge zur Kenntnis der inneren Reibung von Gemischen zwischen Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Diss. Halle 1904.

gehen in die Ausdrücke der A -Faktoren

$$A_1 = \left(\frac{\sigma}{s_1} \right)^2 \cdot \frac{1 - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \Theta}{0.797} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2 m_2} \cdot \frac{\gamma_{12}}{\gamma_1}}$$

(entsprechend A_2) die Persistenzfunktionen Θ ein. Die Berechnung dieser Funktionen

$$\Theta = \frac{m_1}{2(m_1 + m_2)} + \frac{1}{4} \frac{m_1^2}{\sqrt{m_2} \sqrt{(m_1 + m_2)^3}} \ln \frac{\sqrt{m_1 + m_2} + \sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1 + m_2} - \sqrt{m_2}}$$

ist etwas umständlich. JUNG und SCHMICK¹⁾ haben eine Θ -Tabelle für m_1/m_2 entworfen. Wie sich jedoch leicht zeigen läßt, ist die Funktion von der Art

$$\Theta = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^n, \quad \text{wobei} \quad n_{\lim \frac{m_1}{m_1 + m_2} = 1} = 4/3$$

wird. Wie man weiterhin aus der Tabelle 2 ersieht, ist n auch für kleine Werte von $m_1/(m_1 + m_2)$ von 1/33 nicht sehr weit entfernt.

Tabelle 2. Persistenzfunktion.

$\frac{m_1}{m_1 + m_2}$	$\log \frac{m_1}{m_1 + m_2}$	$\log \Theta$	$n = \frac{\log \Theta}{\log m_1/(m_1 + m_2)}$
0.1	-1.0000	-1.2249	1.225
0.2	-0.6990	-0.8785	1.256
0.3	-0.5229	-0.6674	1.276
0.4	-0.3979	-0.5135	1.290
0.5	-0.3010	-0.3917	1.301
0.6	-0.2218	-0.2906	1.310
0.7	-0.1549	-0.2040	1.317
0.8	-0.0969	-0.1282	1.322
0.9	-0.0458	-0.0608	1.328
0.99	-0.00436	-0.00583	1.333

Da man im praktischen Fall gerade für kleine Werte von $m_1/(m_1 + m_2)$ den Θ -Wert nicht sehr genau braucht, so wird man im allgemeinen überhaupt mit $n = 4/3$ das Auslangen finden; überdies kann man den genauen Wert leicht aus einer Konstruktion der $m_1/(m_1 + m_2) - \Theta$ -Kurve finden.

¹⁾ G. JUNG und H. SCHMICK, Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 147.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 100: Borsäure-Ester.

Von

L. Kahovec.

190. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 3. 39.)

Es wurden neu aufgenommen: Borsäure-tri-iso-butyl-, -sek.-butyl-, -tert.-butylester und Bortriacetat. Die Messungen an Borsäure-tri-methyl-, -äthyl- und -n-butylester wurden mit neuen Präparaten wiederholt und die im wesentlichen unveränderten Ergebnisse mit den früheren und den Angaben anderer Autoren verglichen. Die Einwände MILONES gegen die früheren Messungen an Borsäure-Tri-methyl- und -Triäthylester erweisen sich als nicht stichhaltig.

Seit meiner ersten Mitteilung¹⁾ über Borsäure und ihre Ester sind zwei Arbeiten erschienen, die sich mit dem gleichen Gegenstand befassen. Einerseits veröffentlichte MITRA²⁾ Beobachtungen an geschmolzenen und kristallisierter Borsäure sowie an ihrem Methyl-, Äthyl- und n-Butylester. Seine Ergebnisse stimmen bezüglich des Methyl- und Äthylesters mit meinen und ANANTHAKRISHNANS Angaben gut überein. Was die kristallisierte Borsäure anbelangt so fanden:

ANANTHAKRISHNAN ³⁾ :	$\Delta\nu=880$ (5)	3172 (3d)	3256 (2d)
KAHOVEC ¹⁾ :	$\Delta\nu=883$ (5)	3170 (3b)	3248 (2b)
MITRA ²⁾ :	$\Delta\nu=882$ (st)	3195 (st., b)	3290 (st., b)

Die Abweichung in der Angabe MITRAS über die OH-Frequenzen liegt außerhalb der Fehlergrenzen; hierzu sei bemerkt, daß meine mit ANANTHAKRISHNANS Befund übereinstimmenden Zahlen Mittelwerte aus zwei an verschiedenen Apparaturen durchgeführten Messungen sind, die untereinander auf wenige cm^{-1} übereinstimmten. Ich zweifle daher an der Richtigkeit der MITRASchen Werte 3195 und 3290.

Auch das von MITRA für den Tributylester mitgeteilte Spektrum weicht in einigen Punkten von dem von mir gefundenen verschieden und nähert sich mehr dem von JOGLEKAR und THATTE⁴⁾ angegebenen.

¹⁾ L. KAHOVEC, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 135. ²⁾ S. M. MITRA, Philos. Mag. **25** (1938) 895. ³⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. **5** (1937) 200. ⁴⁾ M. S. JOGLEKAR und V. N. THATTE, Z. Physik **98** (1936) 692.

Wesentlich ist, daß MILONE¹⁾ einen Einwand gegen meine Messungsergebnisse erhoben hat, der nicht unbeachtet bleiben darf. MILONE, der in seiner ersten Arbeit²⁾ für den Methyl- und Äthylester ein ganz anderes RAMAN-Spektrum fand als ANANTHAKRISHNAN und ich, verweist einerseits auf den mir bedauerlicherweise entgangenen Umstand, daß der Borsäuremethylester mit Methylalkohol ein Tief-siedegemisch bildet und der von mir angegebene Siedepunkt dem des Gemisches entspricht. Es liegt daher der Verdacht nahe, daß auch das von mir erhaltene RAMAN-Spektrum nicht das des reinen Esters ist und daß auf diesen Umstand der Unterschied zwischen meinem Befund und dem MILONES zurückzuführen ist. Was den Äthylester betrifft, so versucht MILONE die Unterschiede zwischen meinem und seinem Ergebnis damit zu erklären, daß ich den Ester bei gewöhnlichem Druck destillierte, wobei Zersetzung eintreten soll, während er die Substanz durch Vakuumdestillation reinigte.

Die vorliegende Mitteilung befaßt sich einerseits mit der Prüfung dieser Angelegenheit und berichtet andererseits über Neueobachtungen an einigen noch nicht bearbeiteten Estern.

Beobachtungsergebnisse.

1. Reindarstellung der Substanzen.

Alle Borsäureester wurden unter Feuchtigkeitsausschluß eingeschmolzen. Angaben über die angeführten „Präparate I“ in Mitteilungs 85³⁾.

a) Borsäure-Trimethylester.

Präparat II wurde aus Präparat I durch Behandlung mit Chlorcalcium gewonnen und zweimal bei gewöhnlichem Druck destilliert. Kp.₇₆₀ 68° bis 70°. Lit. Kp. 68°.

Präparat III wurde aus Borsäureanhydrid und absolutem Methanol hergestellt, mit $CaCl_2$ behandelt und dreimal destilliert. Kp.₇₆₀ 66° bis 68°.

b) Borsäure-Triäthylester.

Präparat II wurde aus Präparat I durch Behandlung mit $CaCl_2$ erhalten und zweimal bei vermindertem Druck destilliert. Kp.₄₀ 45°: Kp.₇₆₀ 118° bis 120°. Lit. Kp. 119°. Der von MILONE angegebene Vakuumsiedepunkt (46° bei 0.5 mm) erscheint schon beim Vergleich mit dem Normalsiedepunkt unmöglich.

¹⁾ M. MILONE, Gazz. chim. Ital. **68** (1938) 582. ²⁾ M. MILONE, R. Accad. Sci. Torino **71** (1936) 4. ³⁾ L. KAHOVEC, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 135.

c) Borsäure-tri-*n*-butylester.

Präparat II wurde abweichend vom Präparat I aus Borsäureanhydrid und *n*-Butylalkohol hergestellt. Dreimal über CaCl_2 im Vakuum destilliert. Kp_{13} 114° bis 116°. Lit. Kp_{15} 114° bis 115°.

d) Borsäure-tri-iso-butylester.

Aus Borsäureanhydrid und Isobutylalkohol. Dreimal im Vakuum destilliert. Kp_{12} 98° bis 100°; Kp_{760} 210°5'; Lit. Kp_{760} 212°.

e) Borsäure-tri-sek.-butylester.

Aus Bortriacetat und sek.-Butylalkohol. Dreimal im Vakuum destilliert. Kp_{13} 83°5' bis 84°5'; Kp_{760} etwa 185° unter Zersetzung.

f) Borsäure-tri-tertiär-butylester.

Herstellung analog dem sek.-Butylester. (Aus B_2O_3 und Alkohol gelang die Darstellung nicht.) Dreimal im Vakuum destilliert. Kp_{12} 59°5' bis 60°5'; zersetzt sich bei Destillation unter Normaldruck. Fp. etwa +12°.

g) Bortriacetat (Essigborsäureanhydrid).

Aus Borsäure und Essigsäureanhydrid nach PICTET und GELEZNOFF¹⁾. Aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert und mit absolutem Äther gewaschen. Fp. 147° bis 148°. Abweichend davon geben PICTET und GELEZNOFF für das aus Eisessig umkristallisierte Bortriacetat den Schmelzpunkt 121° an, weshalb ich das Bortriacetat ebenfalls aus Eisessig umkristallisierte. Die im Vakuum bei 100° getrocknete Substanz war in Chloroform vollständig löslich, daher borsäurefrei und zeigte wieder den Schmelzpunkt 147° bis 148°.

2. Die RAMAN-Spektren.

a) Borsäure-Trimethylester.

Das Streuspektrum wurde für Präparat II auf Pl. 2834, m. F., $t=14$ und Pl. 2835, o. F., $t=9$, das für Präparat III auf Pl. 2856, m. F., $t=14$; Pl. 2857, o. F., $t=7$; Pl. 2858, m. F., $t=9\frac{1}{2}$ aufgenommen; III gab stärkeren Untergrund. Inwieweit sich die Streuspektren des alten Präparates I (Pl. 2162, 2163, Mitteilung 85²⁾) von denen der alkoholfreien Präparate II und III unterscheiden, sei für

¹⁾ A. PICTET und A. GELEZNOFF, Ber. dtsh. chem. Ges. **36** (1903) 2219.

²⁾ L. KAHOVEC, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 135.

diesen einfachsten Fall durch die Angaben der Tabelle 1 in aller Ausführlichkeit ersichtlich gemacht. Sie enthält zunächst eine fortlaufende Nummer und hierauf die Angabe für $\nu' \pm a$; dabei ist ν' der Mittelwert aus den an I, II, III erhaltenen Ergebnissen und a ist die durchschnittliche Abweichung, also $a = \Sigma(\nu' - \nu'_i)/3$; fehlt die Angabe für a , dann wurde die Frequenz nur an einem der drei Präparate beobachtet. Anschließend folgen die Zahlen für die auf jeder der sieben Platten geschätzten relativen Intensitäten; fehlt diese Angabe, dann wurde die Linie auf der betreffenden Platte nicht gefunden. Dazu sei bemerkt, daß diese Intensitätsschätzung speziell für I und II von zwei verschiedenen Beobachtern in völliger Unkenntnis der gegenseitigen Ergebnisse durchgeführt wurde; ferner, daß die Vergleichbarkeit der diesbezüglichen Angaben für III durch den stärkeren Untergrund herabgesetzt ist. Die letzte Spalte enthält die Zuordnung.

Tabelle 1. Borsäure-Trimethylester $B(OCH_3)_2$.

Nr.	$\nu' \pm a$	I		II		III			Zuordnung
		o. F.	m. F.	o. F.	m. F.	o. F.	m. F.	m. F.	
1	24555	0	—	—	—	—	—	—	$q-2833$
2	24487 ± 1.0	1	—	1—2	—	2b	—	—	$p-2866 (q)$
3	24448 ± 0.3	4	—	2	—	2—3	—	—	$q-2940 (p)$
4	24415 ± 0.3	3—4	—	2—3	—	3b	—	—	$q-2973 (p)$
5	24384 ± 0.3	1	—	0	—	1—2	—	—	$k-321 (q, p)$
6	24313	—	—	—	—	0	—	—	$i-203 (o)$
7	24181 ± 3.0	00	—	00	—	0— $1/2$	—	—	$k-524$
8	23978 ± 1.7	3	—	3	—	3—4	—	—	$k-727$
9	23785 ± 2.3	0	—	0— $1/2$	—	$1/2$	—	—	$i-731$
10	23673 ± 0.7	2—3b	—	2—3	—	3b	—	—	$k-1032$
11	23590 ± 1.0	1	—	0	—	0— $1/2$	—	—	$k-1115$
12	23531 ± 3.7	$1/2$	—	0	—	0— $1/2$	—	—	$k-1174$
13	23340	1	00	—	—	—	—	—	$k-1365 ??$
14	23240 ± 2.7	4b	00	2b	00	2b	00	00	$k-1465,$ $e+302$
15	23132 ± 3.0	1	0	0	0— $1/2$	0— $1/2$	0	0— $1/2$	$e+194$
16	23098 ± 1.0	—	—	0	0	—	0	0	?
17	22742 ± 1.0	2	2	2	1	Untergrund			$e-196$
18	22671 ± 4.0	—	—	0	0	—	0	00	$f-324$
19	22619 ± 2.3	3	2	1—2	2	1	2	1	$e-319$
20	22416 ± 1.0	1	1	1—2	2	1	1— $1/2$	0— $1/2$	$e-522$
21	22350 ± 5.0	—	0	00	—	—	0	0	$e-588 ?$
22	22318 ± 8.0	—	0	—	00	00	—	—	$g-721 ?$
23	22273 ± 2.0	—	—	0	—	—	00	00	$f-722$
24	22213 ± 0.7	7	6	5—6	6	5	5	4—5	$e-725$
25	22005	—	—	—	—	—	00	00	$g-1034 ?$
26	21967 ± 2.0	00	—	—	—	—	—	0	$f-1028$
27	21910 ± 1.7	5	4	3—4	4	3	2	2	$e-1028$

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	$\nu \pm a$	I		II		III			Zuordnung
		o. F.	m. F.	o. F.	m. F.	o. F.	m. F.	m. F.	
28	21875 \pm 0.5	5	—	—	—	0	—	—	k — 2830 ?
29	21838 \pm 3.7	7	—	5—6	—	5	—	—	k — 2867
30	21829 \pm 0.3	—	1	—	2	—	1/2	1	e — 1109
31	21800 \pm 0.3	1	—	1—2	—	0	—	—	k — 2905
32	21765 \pm 1.3	10	—	5—6	—	4—5	—	—	k — 2940
33	21733 \pm 1.0	6b↓	1/2	3b↓	1—2	—	0	1/2	e — 1173
34	21720	—	—	—	—	1/2—1	—	—	k — 2972
35	21703 \pm 3.5	—	—	1 ?	—	—	0	0	k — 2985
36	21652 \pm 0.7	0	—	1/2	—	0	—	—	i — 2864
37	21609	—	—	0	—	—	—	—	i — 2907
38	21574 \pm 6.3	1	—	1/2	—	0	—	—	i — 2942
39	21537 \pm 0.3	—	00	1/2	—	—	00	00	f — 1458
40	21474 \pm 1.0	4b	3b	2—3b	3—4b	2b	2b	1—2b	e — 1464
41	20099 \pm 3.0	00	—	—	—	0 ?	—	—	e — 2839
42	20035 \pm 4.0	—	—	0—1/2	0—1/2	—	0 ?	—	e — 2903
43	19996 \pm 1.7	2	1—2	2	2	3	2	1	e — 2942
44	19955 \pm 2.0	0	1/2	1/2	1/2 b	1	1	1/2	e — 2983
45	17580 \pm 2.0	1	1	1/2	1	—	—	—	e — 728

Die Durchmusterung der Tabelle 1 ergibt: Von den 45 Streufrequenzen kann man 39 insofern als allen drei Präparaten gemeinsam ansehen, als sie zu ein und demselben RAMAN-Spektrum gehören. Elf von ihnen (Nr. 6, 17, 18, 22, 23, 25, 26, 34, 37, 42, 45) treten zwar nicht immer auf, doch ist ihr Fehlen oder Vorhandensein ohne Einfluß auf das abzuleitende RAMAN-Spektrum und kann zwanglos auf Verschiedenheit der Aufnahmebedingungen und Aufnahmequalität zurückgeführt werden (Untergrund bei Nr. 17, 45; verbesserte Trennung der Linien Nr. 33 und 34 bei III, während bei I und II für Linie Nr. 33 nur eine Rotverbreiterung (↓) bemerkt wird usw.). Für die übrigen 28, an allen drei Präparaten gemessenen Linien ergibt sich der durchschnittliche Fehler im Mittel zu $\bar{a} = 1.76 \text{ cm}^{-1}$; die Frequenzübereinstimmung liegt also durchaus innerhalb jener Grenzen, die bei mittlerer Dispersion für verschiedene Aufnahmen an der gleichen Substanz gelten. Ebenso findet man für die Intensitätsverhältnisse keine die Ungenauigkeit solcher Schätzungen überschreitende Abweichung. Somit sind in bezug auf 39 von 45 Streufrequenzen die Präparate I, II, III als im RAMAN-Spektrum identisch zu bezeichnen.

Von den nicht „gemeinsamen“ Linien Nr. 1, 13, 16, 28, 35, 41 scheiden Nr. 13, 16, 35 aus, da ihre Bedeutung unklar, ihre Realität

fraglich ist. Als reeller Unterschied verbleibt nur das Verhalten der Linien Nr. 1, 28, 41, die alle zur selben RAMAN-Frequenz $\Delta\nu = 2834$ gehören; wenn es sich nur um die schwachen Linien Nr. 1 und 41 handeln würde, hätte dies wenig Bedeutung. Aber auch die in I kräftige Linie Nr. 28 fehlt bzw. tritt nur ganz schwach auf in II und III; man erkennt dies zweifelsfrei, wenn man je zwei der o. F.-Platten Schicht an Schicht mit zur Deckung gebrachten Nachbarlinien unter dem Mikroskop betrachtet.

Dies ist ein eigenartiger Befund; er bedeutet, daß $\Delta\nu = 2833$ nicht zum reinen Ester, sondern zum Gemisch Ester + Methylalkohol bzw. zum Alkohol allein gehört. Dies ist deshalb verwunderlich, da die Erfahrung gezeigt hat, daß eine zwischen 2824 und 2857 liegende CH -Valenzfrequenz für die Methoxylgruppe OCH_3 charakteristisch ist und sowohl in Methylalkohol als auch in allen Methyläthern oder -estern auftritt; man vergleiche die Zusammenstellung und Diskussion des einschlägigen Erfahrungsmaterials bei REITZ und SABATHY¹⁾. Wenngleich obiger experimenteller Befund einwandfrei erscheint, ist es schwierig an ihn zu glauben.

Wie immer dem sein mag, am wesentlichen des zum Trimethylester gehörigen RAMAN-Spektrums hat sich durch die Neudarstellung der Substanz nichts geändert. Das aus Tabelle 1 abgeleitete RAMAN-Spektrum ist im folgenden dem von ANANTHAKRISHNAN²⁾, MITRA³⁾ und MILONE⁴⁾ gefundenen gegenübergestellt; das Ergebnis des letzteren ist so verschieden, daß ich immer noch der Meinung bin, es gehöre zu irgendeiner anderen Substanz als zum borsauen Trimethylester, sei er nun alkoholfrei oder nicht.

Tabelle 1:	198 (2)	321 (2)	523 (1)	588 (0?)	726 (6)	—
ANANTHAKRISHNAN:	197 (6 b)	320 (5)	526 (2)	—	728 (12)	—
MITRA:	201 (6)	318 (4)	521 (2)	—	726 (10)	854 (0)
MILONE:	259 (2)	475 (4)	—	585 (1)	941 (1)	991 (1)
Tabelle 1:	1030 (4)	—	1112 (1)	1173 (1)	—	1463 (3 b)
ANANTHAKRISHNAN:	1030 (5)	—	1117 (1)	1174 (1)	—	1460 (6 b)
MITRA:	1028 (5)	1061 (1)	1117 (1)	1176 (1/2)	—	1460 (5 b)
MILONE:	1024 (2)	1215 (2)	1324 (3)	1421 (3)	1445 (5)	1492 (3)
Tabelle 1:	2834 (5?)	2868 (6)	2905 (1)	2941 (6)	2972 (5)	2985 (1)
ANANTHAKRISHNAN:	2838 (2)	2870 (10)	2910 (4)	2940 (10)	2975 (6)	2988 (5 b)
MITRA:	2836 (1)	2875 (12)	2910 (2)	2940 (9)	2975 (4)	2986 (5 b)
MILONE:	2834 (1)	—	—	2940 (6)	—	2989 (3)

1) A. W. REITZ und R. SABATHY, Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 151.

2) R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. 5 (1937) 200.

3) S. M. MITRA,

Philos. Mag. 25 (1938) 895.

4) M. MILONE, R. Accad. Sci. Torino 71 (1936) 4.

b) Borsäure-Triäthylester.

Die Aufnahmen Nr. 2840, m. F., $t=18$ und 2841, o. F., $t=10\frac{1}{2}$ lieferten 48 Streulinien auf mittlerem Untergrund für das neue Präparat II. Das abgeleitete RAMAN-Spektrum ist dem seinerzeit an Präparat I gewonnenen — es war unterexponiert — und dem von MILONE, ANANTHAKRISHNAN und MITRA angegebenen in Tabelle 2 gegenübergestellt. Ein wesentlicher Unterschied (abgesehen von dem auf Unterexposition von I zurückgehenden) zwischen den Spektren von I und II ist nicht zu bemerken. Die mit * bezeichneten Frequenzen MILONES zeigen Abweichungen, die die üblichen Fehlergrenzen übersteigen.

Tabelle 2. Borsäure-Triäthylester.

MILONE ¹⁾	ANANTHAKRISHNAN ²⁾	MITRA ³⁾	KAHOVEC I ⁴⁾	KAHOVEC II
—	—	—	168 (0)	168 (1) (e)
266 (1)*	241 (1b)	240 (1)	—	248 (1b) (k, e)
—	295 (3)	295 (2)	290 ($\frac{1}{2}$)	292 (1b) (k, $\pm e$)
—	350 (1b)	340 (1)	338 (0)	347 ($\frac{1}{2}$) (k, $\pm e$)
—	413 (0)	—	424 (0)	432 ($\frac{1}{2}$) (e)
471 (1)*	531 (0)	—	—	500 (0) (e)
566 (1)*	—	—	—	602 (0) (e)
728 (1)	722 (6)	727 (6)	724 (2b)	728 (5b) (k, e)
—	—	750 (1)	—	—
792 (0)*	809 (1)	809 (1)	805 ($\frac{1}{2}$)	809 ($\frac{1}{2}$) (k, e)
878 ($\frac{1}{2}$)*	892 (5)	890 (4)	889 (1)	892 (4) (k, e)
958 (1)	947 (4b)	947 (2)	944 (1)	954 (4) (k, e)
994 (1)*	—	—	—	—
1037 (2)*	1050 (6)	1050 (4)	1051 (2)	1055 (4b) (k, i, e)
1088 (3)	1092 (5b)	1090 (5)	1093 (3)	1096 (4b) (k, e)
1230 (2)*	1280 (5)	1289 (4)	1282 (2)	1285 (3b) (k, e)
1342 (2)*	1328 (2)	1328 (1)	1324 (1)	1331 (1) (k, e)
1378 (1)	} 1390 (1)	1390 (1)	1380 (00)	1371 ($\frac{1}{2}$) (e)
1408 (2)		—	—	—
1438 (4)*	1457 (3)	1446 (8)	1452 (3)	1453 (5b) (k, f, e)
1488 (2)	1486 (3)	1486 (2)	1482 ($\frac{1}{2}$)	1490 (2b) (k, e)
2862 (2)	2864 (8)	2864 (8)	} 2879 (3) {	2866 (4) (k, p)
—	2898 (8)	2898 (8)		2900 (3) (k)
2929 (5)	2932 (15)	2932 (10)	2928 (7)	2930 (8) (q, k, i, e)
2991 (2)*	2975 (10)	—	2973 (4b)	2976 (6) (q, k, i, e)
—	—	3046 (0)	—	—

c) Borsäure-tri-*n*-butylester.

Die Aufnahmen Nr. 2846, m. F., $t=16$ und 2847, o. F., $t=10$ am neuen Präparat II lieferten 55 Streulinien auf mittleren (bei o. F.

¹⁾ M. MILONE, R. Accad. Sci. Torino **71** (1936) 4. ²⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. **5** (1937) 200. ³⁾ S. M. MITRA, Philos. Mag. **25** (1938) 895.
⁴⁾ L. KAHOVEC, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 135.

im Blau starken) Untergrund. Gegenüberstellung der Ergebnisse von II, I¹⁾, MITRA²⁾, JOGLEKAR und THATTE³⁾ in Tabelle 3. An den mit * bezeichneten Stellen zeigen sich Unstimmigkeiten in bezug sei es auf Intensität, sei es auf Frequenz. Die Spektren von Präparat I und II sind in den Hauptlinien identisch.

Tabelle 3. Borsäure-tri-*n*-butylester.

JOGLEKAR ³⁾	MITRA ²⁾	KAHOVEC I ¹⁾	KAHOVEC II
—	—	239 (1)	—
—	—	269 (1)	261 ($\frac{1}{2}$ b) (e)
478 (0)	475 (1)	502 (00)*	487 (00) (k, e)
—	—	543 (00)	522 (00 ?) (e, c)
577 (0)*	575 (1)*	—	599 (0 ?) (e, c)
720 (0)	730 (4)*	720 (1)	719 ($\frac{1}{2}$ a) (k, e)
—	—	766 ($\frac{1}{2}$ a)	766 ($\frac{1}{2}$ a) (k, e)
—	—	813 (2)	812 (2b) (k, e)
829 (2)	829 (6)	832 (4)	829 (3b) (k, e)
—	—	—	876 ($\frac{1}{2}$ a) (k, e)
902 (1)	900 (2)	902 (1)	903 (1) (k, e)
968 (1)	965 (3)	957 (2)	953 (1b) (k, e)
—	—	1026 (1)	971 (1b) (k, e)
1065 (1)	1065 (4)	1067 (3)	1022 ($\frac{1}{2}$ a) (k, e)
1102 (1)	—	1118 (2)	1067 (2) (k, e)
—	—	—	1117 (1b) (k, e)
—	—	1233 (0)	1150 (0) (k, e)
1258 (1)	1258 (4)*	1264 (0)	1233 ($\frac{1}{2}$ a) (k)
1303 (1)	1315 (1)*	1299 (4)	—
1368 (2)*	1340 (6)*	1339 (0 ?)	1295 (3b) (k, e)
1450 (2)	1450 (8)	1446 (5b)	1337 (0) (k)
2210 (0)*	—	1481 (3)	1442 (5b) (k, e)
2823 (2)*	—	2725 (1)	1450 (5b) (k, e)
2851	2858 (8)	2873 (8)	1481 (3) (k, e)
2872	2880 (6)	2907 (12)	2725 (1b) (k)
—	—	2936 (8)	2865 (6) (k, e)
2943	2940 (8)	2964 (8)	2906 (5) (q, k, i, e)
2968	2970 (8)	—	2939 (5b) (q, k, i, e)
			2967 (5b) (p, q, k, i, e)

d) Borsäure-tri-*i*-butylester.

Pl. Nr. 2859 und 2861, m. F., letztere mit verengertem Spalt, $t=12$ und 25; Pl. 2860, o. F., $t=8$. *Ugd* m. bis st., *Sp* s., $n=38$.

$\Delta\nu=261$ ($\frac{1}{2}$) (e); 436 ($\frac{1}{2}$) (k, e, c); 513 (0) (k, e, c); 605 (0) (e, c); 792 ($\frac{1}{2}$) (e); 826 (4) (k, e); 909 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 961 (3) (k, e); 1047 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1130 (1) (k, e); 1180 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1258 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1298 (1) (k, e); 1340 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1463 (4b) (k, e); 2879 (5b) (p, k, e); 2965 (5b) (q, p, k, i, e).

¹⁾ L. KAHOVEC, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 135. ²⁾ S. M. MITRA, Philos. Mag. 25 (1938) 895. ³⁾ M. S. JOGLEKAR und V. N. THATTE, Z. Physik 98 (1936) 692.

e) Borsäure-tri-sek.-butylester.

Pl. Nr. 2887 und 2894, m. F., $t=13$ und 12 ; 2886, o. F., $t=8$; Ugd st., Sp m., $n=48$.

$\Delta\nu=199$ ($1/2$) (e); 239 ($1/2$) (e); 282 (0sb) (e); 423 (0) (e); 498 (2b) (k, e); 567 (0b?) (e); 659 ($1/2$ b) (e); 724 (2b) (k, e); 790 ($1/2$ b) (k, e); 842 (5) (k, e); 914 (3b) (k, e); 992 (3) (k, e); 1030 (2) (k, e); 1116 (5b) (k, i, e); 1176 (1) (k, e); 1271 (1b) (k, e); 1360 (1sb) (k, e); 1453 (7sb) k, f, e; 2723 (2) (k); 2847 ($1/2$) (k); 2878 (5) (p, k, i, e); 2925 (5) (q, o, k, i, e); 2973 (5) (q, p, k, i, e).

f) Borsäure-tri-tertiär-butylester.

Pl. Nr. 2867 und 2869, m. F., $t=14$ und 10 ; Pl. 2870, o. F., $t=6$. Ugd m., Sp m.; $n=58$.

$\Delta\nu=261$ (2b) (\pm e); 354 ($1/2$) (e); 389 ($1/2$) (k, e); 467 (1) (k, e, c); 590 ($1/2$) (k, e); 659 (5b) (k, i, e); 756 (0) (k, e); 813 (5) (k, i, e); 911 (6) (k, i, f, e); 965 ($1/2$) (k); 1030 (2) (k, e); 1087 ($1/2$) (e); 1104 (1b) (k, e); 1140 ($1/2$) (k, e); 1185 (1b) (k, e); 1218 (1) (k, e); 1248 (2) (k, e); 1453 (5b) (k, e); 2708 (1) (k); 2766 ($1/2$) (k); 2880 (4) (k, i, e); 2927 (6) (q, o, k, i, e); 2974 (6b) (q, p, o, k, i, e); 2997 (2) (o, k, i, e).

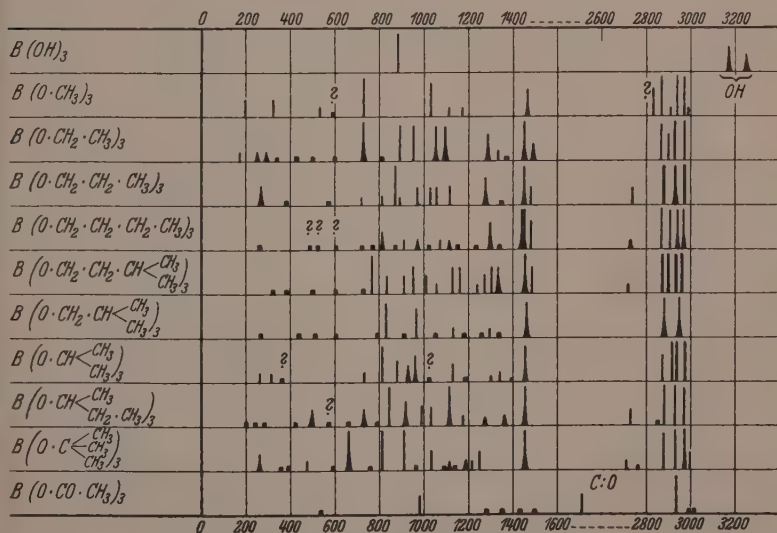


Fig. 1. RAMAN-Spektren von Borsäurederivaten.

g) Bortriacetat $B(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$.

Aufnahmen am sehr schwach streuenden Kristallpulver in der Festkörperapparatur F_1 (Aufstrahlungsmethode, Hg_e -Erregung). Pl. 396, $t=93$ und F_2 (komplementäre Filter, Hg_k -Erregung). Pl. 136, $t=80$. Sp s., $n=16$. Ergebnis wahrscheinlich unvollständig.

$\Delta\nu=539$ ($1/2$) (e); 982 (2) (k , e); 1283 (00) (k); 1354 (00) (k); 1434 ($1/2$) (k , e); 1502 ($1/2$) (k , e); 1713 (2) (k); 2935 (5) (k , i , e); 2988 ($1/2$) (k , i); 3015 ($1/2$) (k).

Einen graphischen Überblick über die Spektren der im hiesigen Institut bearbeiteten Borsäurederivate gibt Fig. 1.

Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern.

II. Mitteilung.

Von

Ernst Kordes.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig Nr. 397.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 3. 39.)

Es wird eine Anzahl von Glassystemen besprochen, bei denen sich die Molrefraktion ausschließlich aus konstanten Refraktionsinkrementen der verschiedenen Atome berechnen läßt. Diese Ausnahmefälle lassen sich auf Grund ihrer besonderen Struktur oder besonderer Polarisierungseffekte voraussagen.

Für die Molvolumina binärer Silicat- und Phosphatgläser werden allgemeingültige Näherungsgleichungen abgeleitet, mit denen die Molvolumina saurer Gläser berechnet werden können.

A. Einleitung.

Die I. Mitteilung¹⁾ brachte im experimentellen Teil die Ergebnisse der Bestimmungen der Lichtbrechung und der Dichte bzw. der Molvolumina und der Molrefraktionen (nach LORENZ-LORENTZ) der Gläser folgender binärer Systeme: B_2O_3-PbO , B_2O_3-CdO , B_2O_3-ZnO , SiO_2-PbO und P_2O_5-PbO . Die vollständigen Kurven der Molrefraktionen und der Molvolumina dieser Systeme haben alle einen zur Konzentrationsachse mehr oder minder konvex gekrümmten Verlauf. Dieselbe Erscheinung kann man im allgemeinen, soweit in der Literatur Meßwerte hierüber vorliegen, auch bei anderen binären Glasreihen feststellen, bei denen die eine Komponente SiO_2 oder B_2O_3 , die zweite ein basisches Oxyd ist.

Im theoretischen Teil der I. Mitteilung wurde nachgewiesen, daß der von W. BILTZ, FR. WEIBKE und L. SCHRADER-TRAEGER aufgestellte Ansatz²⁾, nach dem die Molrefraktion von Gläsern verschiedener binärer und polynärer silicatischer Systeme und des Systems $B_2O_3-Na_2O$ sich ausschließlich aus konzentrationsunabhängigen Refraktionsinkrementen der am Aufbau der Gläser be-

¹⁾ E. KORDS, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 1—38. ²⁾ W. BILTZ, FR. WEIBKE und L. SCHRADER-TRAEGER, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937) 253.

teiligten Komponenten bzw. Atomarten additiv berechnen lassen sollte, im allgemeinen nicht erfüllt ist. Der Ansatz von W. BILTZ und Mitarbeitern vermag jedoch in gewissen Systemen für einen begrenzten Konzentrationsbereich, innerhalb dessen die Kurven oder Flächen der Molrefraktion (bei binären bzw. ternären Gläsern) nur sehr schwach gekrümmt sind, gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung zu liefern.

Verfasser konnte aus der Struktur der Gläser (nach W. J. ZACHARIASEN und B. E. WARREN) für binäre Borat-, Silicat- und Phosphatgläser mit basischen Oxyden allgemeingültige Gleichungen ableiten, mit denen die vollständigen Kurven der Molrefraktion in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnet werden können. Der Ableitung dieser allgemeingültigen Beziehungen lagen Überlegungen zugrunde, von denen einige mit den von W. BILTZ und Mitarbeitern am Schluß ihrer Arbeit mit Worten wiedergegebenen Grundgedanken teilweise übereinstimmen. Während der Ansatz der genannten Forscher für sämtliche binären Systeme Linearität der Molrefraktion fordert, ergab dagegen das neue experimentelle Material des Verfassers im allgemeinen deutlich gekrümmte Refraktionskurven. Die neuen Beziehungen mußten daher dieser Beobachtung Rechnung tragen. Die gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung wurde vom Verfasser durch folgende zwei neue Feststellungen ermöglicht:

1. Die Molrefraktion der Sauerstoffatome, die in den Gläsern nach der Theorie von ZACHARIASEN und WARREN nur einem SiO_4 -, PO_4 - oder BO_4 -Tetraeder bzw. nur einem BO_3 -Dreieck angehören und deren Ladung zum Teil von den zwischen diesen Sauerstoffkomplexen eingelagerten basischen Kationen abgesättigt wird, ist im allgemeinen von der Zusammensetzung des Gesamtglases abhängig, also nicht konstant. Es wurde gezeigt, daß sich bei den meisten derartigen Gläsern die Molrefraktion dieser Sauerstoffatome praktisch proportional dem molaren Gehalt an SiO_2 , B_2O_3 bzw. P_2O_5 ändert.

2. In extrembasischen Gläsern, deren Gehalt an MO bzw. M_2O über das Orthoverhältnis hinausgeht, muß noch eine dritte Art von O -Atomen berücksichtigt werden. Da in diesen extrembasischen Mischungen bereits sämtliche SiO_4 - oder PO_4 -Tetraeder bzw. sämtliche BO_3 -Dreiecke freie „Inseln“ bilden, können die mit dem basischen Oxyd hinzukommenden O -Atome nicht ebenfalls in der unmittelbaren Nähe der hochgeladenen Zentralatome B^{3+} , Si^{4+} bzw. P^{5+}

untergebracht werden. Sie befinden sich also irgendwie zwischen diesen „Inseln“ des Sauerstoffgerüsts der Gläser. Auch bei dieser dritten Art von O -Atomen ist die Molrefraktion im allgemeinen abhängig vom Gehalt des Glases an B_2O_3 , SiO_4 bzw. P_2O_5 , und zwar ändert sie sich anscheinend ebenfalls in der Regel proportional der molaren Konzentration dieser Säureanhydride.

Die drei Arten von O -Atomen wurden in folgender Weise bezeichnet:

1. mit O^B , O^{Si} bzw. O^P diejenigen O -Atome, deren beide Valenzen von den Zentralatomen B^{3+} , Si^{4+} bzw. P^{5+} abgesättigt werden;
2. mit $O^{B,M}$, $O^{Si,M}$ bzw. $O^{P,M}$, die nur mit einer Valenz an B^{3+} , Si^{4+} bzw. P^{5+} gebunden sind, deren zweite Valenz dagegen von den eingelagerten Kationen ($M=Ca$, Na , Pb oder dergleichen) der basischen Oxyde neutralisiert wird;
3. mit O^M die nur in extrembasischen Mischungen auftretenden, in erster Sphäre überhaupt nicht mit den Zentralatomen B , Si bzw. P in Verbindung stehenden O -Atome.

Die unter 1. und 2. bezeichneten O -Atome sind Bestandteile des aus SiO_4 -, BO_4 - bzw. PO_4 -Tetraedern oder BO_3 -Dreiecken aufgebauten „Sauerstoffgerüsts“ der Gläser.

B. Glassysteme, deren Molrefraktion sich aus konzentrations-unabhängigen — also konstanten — Refraktionsinkrementen der verschiedenen Atomarten zusammensetzt.

Die in der I. Mitteilung enthaltenen theoretischen Überlegungen des Verfassers geben die Möglichkeit, bestimmte Glassysteme vorauszusagen, bei denen sich aus besonderen strukturellen Gründen oder wegen des Vorhandenseins besonderer Polarisierungseffekte die gesamten Kurven der Molrefraktion (oder wenigstens für größere Konzentrationsbereiche) unter Benutzung ausschließlich konstanter Refraktionsinkremente der verschiedenen Atomarten berechnen lassen. Für binäre oder pseudobinäre Mischungen würde dies Linearität der Refraktionskurven bedeuten. Im folgenden soll eine Anzahl derartiger Ausnahmefälle besprochen werden.

a) Binäre Glassysteme.

Das System P_2O_5-PbO .

Dieses in der I. Mitteilung des Verfassers bereits ausführlich behandelte System ergab, soweit noch Gläser erhalten werden konnten

(bis etwa 61 Mol-% PbO), einen vollständig linearen Verlauf der Molrefraktionskurve mit der molaren Zusammensetzung (Fig. 2, Kurve *a*). Die mit dem PbO zugeführten O -Atome, die im reinen PbO eine Molrefraktion von 7.37 haben (subtraktiv ermittelt), gelangen in diesen Gläsern so vollständig in die Polarisations-sphäre der hochgeladenen P^{5+} -Atome, daß sie dieselbe Molrefraktion haben wie die O -Atome im reinen P_2O_5 -Glas. Die Gläser und auch kristallisierten Produkte dieses Systems sind aus diesem Grunde, im Gegensatz zu den basischeren Bleisilicaten oder Bleiboraten bzw. ihren Gläsern, bis zur Zusammensetzung $3 PbO \cdot P_2O_5 = Pb_3(PO_4)_2$ zugleich auch vollkommen farblos. Die Berechnung ergab, daß die geradlinig abfallende Refraktionskurve bei 75 Mol-% PbO , der Zusammensetzung des Orthophosphats, eine mehr oder minder plötzliche Richtungsänderung zeigen muß, und daß die Refraktionskurve von dem Minimum bei dieser Zusammensetzung an in den extrembasischen Bleiphosphatgläsern, und zwar vermutlich schwach gekrümmt, zum Wert der Molrefraktion von reinem glasigen PbO emporsteigt.

In diesem System wird der von 0 bis 75 Mol-% PbO lineare Verlauf der Refraktionskurve durch die im Vergleich zum Pb^{2+} besonders stark polarisierende Wirkung der P^{5+} -Atome auf die mit dem PbO -Gehalt hinzukommenden O^{2-} -Atome verursacht.

Es ist zu erwarten, daß eine derartige Linearität der Refraktionskurve bis zu hohen Oxydgehalten auch in einigen anderen Phosphatsystemen auftreten wird. Untersuchungen hierüber sind bereits im Gange.

Das System $B_2O_3-Na_2O$.

In diesem System haben die sorgfältigen Messungen von P. WULFF und S. K. MAJUMDAR¹⁾ im Bereich ihrer Untersuchungen (bis etwa 30 Mol-% Na_2O) ebenfalls einen nahezu linearen Verlauf der Refraktionskurve ergeben.

W. BILTZ und Mitarbeiter²⁾ konnten daher mit ihrem Ansatz unter Verwendung konstanter Refraktionsinkremente für B_2O_3 und Na_2O die Refraktionen der $B_2O_3-Na_2O$ -Gläser bis zu der gemessenen Höchstkonzentration in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnen. In Wirklichkeit ergeben die Meßwerte auch in diesem System eine wenn auch nur sehr schwach gekrümmte Refraktions-

¹⁾ P. WULFF und S. K. MAJUMDAR, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 319.

²⁾ W. BILTZ, FR. WEIBKE und L. SCHRADER-TRAEGER, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937) 253.

kurve (Fig. 1, Kurve *a*). Die gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung wurde von W. BILTZ und Mitarbeitern dadurch erzielt, daß sie bei der Berechnung für reines B_2O_3 -Glas ein etwas niedrigeres Refraktionsinkrement einsetzten, als tatsächlich beobachtet wurde (Fig. 1, Kurve *b*). In derselben Weise wurde von diesen Forschern auch bei den Silicatsystemen verfahren. Der von ihnen bei der Berechnung benutzte etwas zu niedrige Refraktionswert von SiO_2 ergab bei den silicatischen Gläsern in dem technisch wichtigsten Gebiet von etwa 20 bis 40 oder 50 Mol-% der basischen Oxyde zwar sehr gute Übereinstimmung mit den beobachteten Refraktionen, lieferte jedoch zwangsläufig im extrem sauren Gebiet gegenüber den Messungen zu niedrige Refraktionswerte. Dasselbe wäre nach ihrem Ansatz auch bei basischeren Silicatgläsern der Fall, für die jedoch bisher noch keine Messungen vorlagen. Die Berechnungsweise von W. BILTZ und Mitarbeitern ergibt bei binären Systemen nur eine Gerade, also nur eine Sehne

oder Tangente an die beobachtete Refraktionskurve. Den tatsächlichen Verlauf der Refraktionskurven, die, wie das neue experimentelle Material des Verfassers gezeigt hat, im allgemeinen deutlich gekrümmt sind, vermag der Ansatz von W. BILTZ und Mitarbeitern, die Konstanz der Refraktionsinkremente sämtlicher Komponenten der Gläser voraussetzen, nicht oder höchstens nur innerhalb eines begrenzten Konzentrationsbereiches wiederzugeben.

Da reines Li_2O im kristallisierten Zustand bereits die Molrefraktion 5·36 hat¹⁾, so muß die Molrefraktion des ebenfalls im Flußspat-

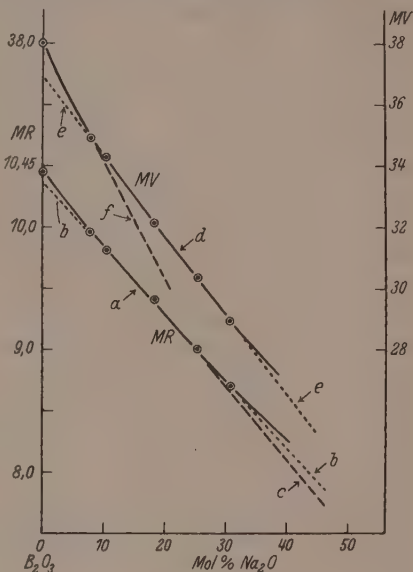


Fig. 1.

¹⁾ Berechnet mit $S_{\text{röntg.}} = 2.02$ und $n_D = 1.644$; vgl. GMEILINS Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., System-Nummer 20, S. 77.

gitter kristallisierenden reinen Na_2O fraglos höher als 5·36 sein. Hieraus kann man aber mit Sicherheit schließen, daß die Refraktionskurve im System $B_2O_3-Na_2O$ bei höheren Na_2O -Konzentrationen ebenfalls deutlich konvex zur x -Achse gekrümmt sein muß.

Überraschend war zunächst der nahezu lineare Verlauf der Refraktionskurve bis etwa 30 Mol-% Na_2O . Die in neuester Zeit durch J. BISCOE und B. E. WARREN¹⁾ erfolgte Feststellung, daß in den $B_2O_3-Na_2O$ -Gläsern die B^{3+} -Atome bei geringen Zusätzen von Na_2O die Koordinationszahl 4 statt 3 gegenüber Sauerstoff betätigen, sich also tetraedrisch mit 4 O-Atomen umgeben, vermag diesen anomalen Verlauf der Refraktionskurve (bis etwa 30 Mol-% Na_2O) zwanglos zu erklären. Aus der Strukturuntersuchung von BISCOE und WARREN folgt, daß im Bereich niedriger Na_2O -Gehalte die mit dem Na_2O eingeführten O-Atome zunächst nahezu dieselbe Rolle übernehmen, wie die O-Atome im reinen B_2O_3 -Glas; sie bilden ebenfalls O^B -Atome. Daher müssen sie auch nahezu dieselbe und vor allem praktisch konstante Molrefraktion haben, wie die O-Atome im reinen B_2O_3 -Glas (hier ist $(MR)_{O^B} = 3·45$). Aus der Tatsache, daß der B—O-Abstand bei Viererkoordination etwas größer ist als bei Dreierkoordination, folgt, daß die O-Atome in den BO_4 -Tetraedern höchstwahrscheinlich eine etwas größere Molrefraktion haben als die entsprechenden O^B -Atome in den BO_3 -Dreiecken. Mit dem konstanten Refraktionsinkrement 3·50 für die tetraedrisch die B-Atome umgebenden O^B -Atome und den bekannten Refraktionsinkrementen der O^B -Atome in den BO_3 -Dreiecken (3·45), der B^{3+} - und der Na^{1+} -Atome (0·05 bzw. 0·475) erhält man eine Gerade, die sich bei niedrigen Na_2O -Gehalten ausgezeichnet an die gefundene Refraktionskurve anschmiegt (Fig. 1, Kurve c)²⁾. In Gläsern mit mehr als etwa 16 Mol-% Na_2O sollen nach BISCOE und WARREN die hinzukommenden O-Atome immer weniger BO_4 -Tetraeder bilden und statt dessen in steigendem Maße als gewöhnliche $O^{B, Na}$ -Atome am Aufbau der BO_3 -Dreiecke teilnehmen. Diese Feststellung konnten die amerikanischen Forscher auch mit bestem Erfolg zur Deutung der anomalen Dichtekurve dieser Gläser und ebenso auch B_2O_3 -haltiger Silicatgläser heranziehen. Infolge des Hinzukommens normaler $O^{B, Na}$ -Atome, deren Molrefraktion fraglos merklich höher ist als diejenige der O^B -Atome, beginnt

¹⁾ J. BISCOE und B. E. WARREN, J. Amer. ceram. Soc. **21** (1938) 287.

²⁾ Vgl. auch E. KODES, Glastechn. Ber. **17** (1939) 65–76.

die gemessene Refraktionskurve sich bei etwas größeren Na_2O -Gehalten der Gläser langsam von der berechneten Kurve nach höheren Refraktionswerten zu entfernen.

Somit hat die Aufklärung der Struktur der B_2O_3 — Na_2O -Gläser durch BISCOE und WARREN auch den Schlüssel zur Aufklärung der bei niedrigeren Na_2O -Gehalten auffallend linearen Konzentrationsabhängigkeit der Molrefraktion dieser Gläser gegeben.

b) Polynäre Glassysteme.

Die in der I. Mitteilung enthaltenen theoretischen Überlegungen geben die Möglichkeit, in gewissen Fällen auch bei polynären Glassystemen auf Grund ihrer zu erwartenden Struktur eine Additivität ausschließlich konstanter, also konzentrationsunabhängiger Refraktionsinkremente voraussagen zu können. Beispiele solcher Ausnahmen sollen im folgenden an Hand einiger pseudobinärer Glassysteme besprochen werden.

Das pseudobinäre System $MgSiO_3$ — $CaSiO_3$.

Die Molvolumina und Molrefraktionen dieser Gläser wurden unter Benutzung der Bestimmungen der Dichte und Lichtbrechung von C. J. PEDDLE und E. S. LARSEN¹⁾ berechnet (Tabelle 1). Im reinen $MgSiO_3$ -Glas haben wir Mg^{2+} , Si^{4+} , O^{Si} - und $O^{Si, Mg}$ -Atome zu unterscheiden; im reinen $CaSiO_3$ -Glas entsprechend Ca^{2+} , Si^{4+} , O^{Si} - und $O^{Si, Ca}$ -Atome. Konzentrationsabhängig kann hier nur die Molrefraktion der $O^{Si, Mg}$ - und $O^{Si, Ca}$ -Atome sein (vgl. I. Mitt.). Die

Tabelle 1. Das System $CaSiO_3$ — $MgSiO_3$ im glasigen Zustand.

Mol-% $MgSiO_3$	n_D	S	$MV_{gef.}$	MR	
				gef.	ber.
0	1·6280	2·904	40·00	14·18	14·17
5	1·6262	2·899	39·81	14·09	14·07
14·74	1·6223	2·891	39·39	13·88	13·86
26	1·6174	2·881	38·90	13·62	13·63
36	1·6122	2·872	38·50	13·39	13·42
40	1·6105	2·859	38·40	13·34	13·33
46·36	1·6073	2·854	31·15	13·16	13·19
60	1·6007	2·834	37·66	12·90	12·91
70	1·5960	2·821	37·21	12·66	12·70
90	1·5851	2·780	36·65	12·28	12·28
95	1·5822	2·777	36·45	12·18	12·18
100	1·5801	2·758	36·40	12·11	12·07

¹⁾ C. J. PEDDLE und E. S. LARSEN, zitiert bei F. A. BANNISTER, Mineral. Mag. 22 (1929) 140.

Molrefraktionen von Mg^{2+} , Ca^{2+} und Si^{4+} sind uns durch die Untersuchungen von K. FAJANS und G. JOOS²⁾ gegeben, der Refraktionswert von O^{Si} wird subtraktiv aus der Molrefraktion von reinem SiO_2 -Glas, der von $O^{Si, Mg}$ und $O^{Si, Ca}$ entsprechend aus der Molrefraktion von reinem $MgSiO_3$ - bzw. reinem $CaSiO_3$ -Glas erhalten. Man kann sich die Gläser der pseudobinären Reihe $MgSiO_3$ — $CaSiO_3$ folgendermaßen aufgebaut denken. Das SiO_4 -Tetraedergerüst des Glases hat die Gesamtzusammensetzung SiO_3 . Die im Gerüst enthaltenen O-Atome sind daher teilweise die Tetraeder verbindenden O^{Si} -Atome, teilweise aber auch $O^{Si, M}$ -Atome, deren überschüssige Valenzen von den zwischen den SiO_4 -Tetraedern des Gerüsts eingelagerten Mg^{2+} - bzw. Ca^{2+} -Atomen neutralisiert werden. In erster Näherung kann angenommen werden, daß die $O^{Si, M}$ -Atome in diesen pseudobinären Glasmischungen denselben Refraktionswert haben wie in den reinen $MgSiO_3$ - bzw. $CaSiO_3$ -Gläsern, also als unveränderte $O^{Si, Mg}$ - und $O^{Si, Ca}$ -Atome der reinen metasilicatischen Komponenten in das Glasgerüst der Mischungen eingehen. Diese Annahme ist insofern berechtigt, als das Verhältnis $SiO_2:MO=1$ innerhalb dieses pseudobinären Schnittes durch das ternäre System SiO_2 — MgO — CaO nicht geändert wird.

Die in Fig. 2 dargestellte Gerade *b* des Systems $MgSiO_3$ — $CaSiO_3$ bzw. die Molrefraktion dieser Gläser läßt sich tatsächlich (vgl. auch Tabelle 1, letzte Spalte) ausgezeichnet mit folgenden konstanten Refraktionsinkrementen der verschiedenen an dieser Glasreihe beteiligten Atomarten berechnen:

Tabelle 2.

	$Si^{2)}$	$Ca^{2)}$	$Mg^{2)}$	$O^{Si^{2)}$	$O^{Si, Ca}$	$O^{Si, Mg}$
Refraktionsinkrement. . .	0·1	1·40	0·26	3·673	4·50	4·02

Das pseudobinäre System $Pb_3(BO_3)_2$ — $Pb_2(SiO_4)$.

Die reinen Glaskomponenten $Pb_3(BO_3)_2$ und $Pb_2(SiO_4)$ bestehen in ihrem Feinbau höchstwahrscheinlich aus freien $(BO_3)^{3-}$ - bzw. $(SiO_4)^{4-}$ -Inseln, die von den zwischen den „Inseln“ eingelagerten Pb^{2+} -Atomen zusammengehalten werden. In Tabelle 3 sind die vom

¹⁾ K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23** (1924) 1. Vgl. auch K. FAJANS, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 103. ²⁾ K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23** (1924) 1. Vgl. auch K. FAJANS, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 103. ³⁾ E. KORDS, I. Mitteilung, vgl. Anmerkung 1, S. 1.

Tabelle 3. Das System $Pb_3(BO_3)_2 - Pb_2(SiO_4)$ im glasigen Zustand.

Mol-% $Pb_2(SiO_4)$	n_D	S_{20}^A	$MV_{gef.}$	MR	
				gef.	ber.
0	2·1198	—	26·01)	14·0	13·95
25	2·1369	7·226	25·01	13·57	13·62
50	2·1294	7·177	24·66	13·34	13·30
75	2·1175	7·181	24·06	12·93	12·97
100	2·096	7·098	23·79	12·60	12·65

Verfasser gemessenen Werte der Lichtbrechung und Dichte, sowie die hieraus sich ergebenden Molvolumina und Molrefraktionen dieser Gläser zusammengestellt²⁾. Mit Hilfe der bekannten und als konstant angenommenen Refraktionen der Kationen Pb^{2+} , B^{3+} und Si^{4+} (vgl. I. Mitt.) kann man subtraktiv die Refraktionsinkremente der $O^{B, Pb}$ - und $O^{Si, Pb}$ -Atome in den reinen Glaskomponenten $Pb_3(BO_3)_2$ bzw. $Pb_2(SiO_4)$ ermitteln. Statt dessen kann man jedoch diese Refraktionsinkremente auch ebenso mit den in der I. Mitteilung für die Borat- und Silicatgläser abgeleiteten Gleichungen und den für die Systeme $SiO_2 - PbO$ bzw. $B_2O_3 - PbO$ gültigen beiden Konstanten berechnen. Diese berechneten Refraktionsinkremente sind in der nachstehenden Tabelle 4 für $O^{Si, Pb}$ und $O^{B, Pb}$ angegeben.

Tabelle 4.

	$Si^{3)}$	$B^{3)}$	$Pb^{4)}$	$O^{Si, Pb}$	$O^{B, Pb}$
Refraktionsinkrement	0·1	0·05	9·13	4·94	4·75

Da in den Mischungen von $Pb_3(BO_3)_2$ mit $Pb_2(SiO_4)$ das Orthoverhältnis erhalten bleibt, und auch die basischen Kationen dieselben sind, ist anzunehmen, daß sich die Molrefraktion der O-Atome in den (BO_3) - bzw. (SiO_4) -Inseln innerhalb dieses pseudobinären Systems nicht ändert. Die Berechnung der Gesamtrefraktionen der Gläser mit den in Tabelle 4 aufgeführten konstanten Refraktionsinkrementen der an den Gläsern beteiligten Atomarten ergibt, wie aus der letzten Spalte der Tabelle 3 und aus Fig. 2, Kurve c, zu ersehen ist, in diesem polynären System aus obigen besonderen strukturellen Gründen

1) Interpoliert im System $B_2O_3 - PbO$, vgl. I. Mitteilung. 2) Die Zusammensetzung dieser Gläser ist auf Grund der Einwaage und unter Berücksichtigung des während des Schmelzens eingetretenen Gewichtsverlustes (H_2O -Gehalt des B_2O_3) angegeben. 3) K. FAJANS und G. JOOS, loc. cit. 4) E. KODES, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939) 27.

tatsächlich innerhalb der Meßfehler gute Übereinstimmung mit der Beobachtung.

Die hier zuletzt behandelten Systeme $MgSiO_3$ — $CaSiO_3$ und $Pb_3(BO_3)_2$ — $Pb_2(SiO_4)$ sind pseudobinäre Schnitte innerhalb der ternären Systeme SiO_2 — MgO — CaO bzw. PbO — SiO_2 — B_2O_3 . Man erkennt hieraus, daß in derartigen ternären Systemen allgemein pseudobinäre Glasreihen gefunden werden können, in denen sich die Molrefraktion infolge der besonderen Struktur dieser Glasreihen höchstwahrscheinlich linear mit der molaren Zusammensetzung ändern

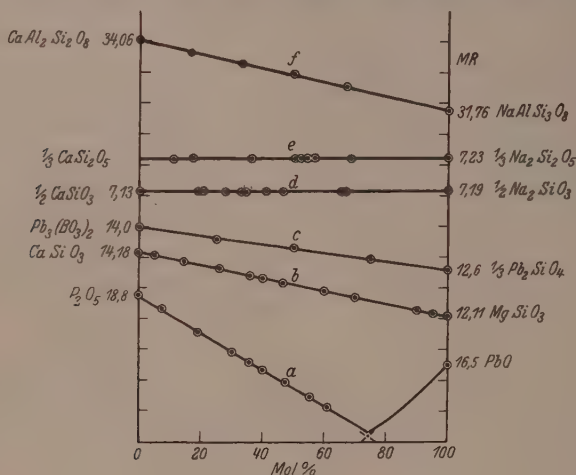
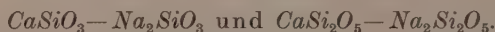


Fig. 2.

wird. In den ternären Gläsern von SiO_2 mit zwei basischen Oxyden kann man allgemein Linearität der Molrefraktionen innerhalb solcher pseudobinärer Glasreihen erwarten, bei denen die beiden binären Silicatkomponenten das gleiche Verhältnis $SiO_2:MO$ bzw. $SiO_2:M_2O$ haben; so z. B. innerhalb der Systeme M_2SiO_4 — M_2SiO_4 , $MSiO_3$ — $M'SiO_3$, MSi_2O_5 — $M'Si_2O_5$ usw. Als Bestätigung hierfür können die beiden folgenden Systeme dienen.

Die pseudobinären Systeme



Den gefundenen Molrefraktionen liegen hier die Messungen der Dichte und Lichtbrechung von G. W. MOREY und H. E. MERWIN zu-

grunde¹⁾. Die gemessenen ternären Gläser liegen in ihrer Zusammensetzung zum Teil nicht genau auf den pseudobinären Schnitten des Konzentrationsdreiecks, sondern unmittelbar benachbart. Aus diesem Grunde wurde die korrigierte Zusammensetzung, bezogen auf das binäre System $\text{CaSiO}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3$ bzw. $\text{CaSi}_2\text{O}_5\text{—Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, näherungsweise aus dem molaren Verhältnis $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}$ ermittelt (Tabelle 5 und 6, 5. und 6. Spalte). Die in Fig. 2 (Kurve *d* und *e*) dargestellten Meßwerte ergeben für diese beiden polynären Glasreihen deutliche Linearität der Molrefraktionen mit der molaren Zusammensetzung. Die gute Linearität der Molrefraktionen war innerhalb dieser beiden pseudobinären Glasreihen des ternären Systems $\text{SiO}_2\text{—CaO—Na}_2\text{O}$ allerdings bereits aus den Berechnungen von W. BILTZ und

 Tabelle 5. Das System $\text{CaSi}_2\text{O}_5\text{—Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ im glasigen Zustand.

Nr.	Mol-%					n_D	$MV_{\text{gef.}}$	$MR_{\text{gef.}}$
	Na_2O	CaO	SiO_2	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	CaSi_2O_5			
70	3·68	30·30	66·02	11·1	88·9	1·564	22·19	7·200
72	5·70	28·67	65·63	17·4	82·6	1·563	22·24	7·230
73	11·92	22·02	66·06	36·1	63·9	1·549	22·74	7·222
71	16·81	16·58	66·61	50·5	49·5	1·538	23·13	7·243
78	17·14	17·08	65·78	52·1	47·9	1·540	23·05	7·237
76	18·02	15·89	66·09	54·5	45·5	1·537	23·16	7·228
79	18·27	16·05	65·68	55·6	44·4	1·538	23·13	7·232
69	18·97	13·91	67·12	56·5	43·5	1·532	23·38	7·250
74	22·72	10·79	66·49	68·3	31·7	1·526	23·59	7·225
77	33·16	—	66·84	100·0	0·0	1·506	24·37	7·230

 Tabelle 6. Das System $\text{CaSiO}_3\text{—Na}_2\text{SiO}_3$ im glasigen Zustand.

Nr.	Mol-%					n_D	$MV_{\text{gef.}}$	$MR_{\text{gef.}}$
	Na_2O	CaO	SiO_2	Na_2SiO_3	CaSiO_3			
125	—	49·97	50·03	0·0	100·0	1·629	20·04	7·130
124	9·68	39·73	50·59	19·6	80·4	1·599	20·09	7·146
126	10·04	39·38	50·58	20·3	79·7	1·598	20·95	7·155
128 a	13·95	35·85	50·20	28·0	72·0	1·589	21·21	7·155
130	16·55	33·33	50·12	33·2	66·8	1·584	21·37	7·150
131 c	16·69	33·29	50·02	33·4	66·6	—	21·39	—
127	17·16	32·30	50·54	34·7	65·3	1·584	21·41	7·155
132 b	20·46	29·49	50·05	41·0	59·0	1·576	21·63	7·160
131 a	23·00	26·61	50·39	46·3	53·7	1·568	21·86	7·160
133	32·40	17·10	50·50	65·5	34·5	1·550	22·47	7·150
134 a	33·33	16·64	50·03	66·7	33·3	1·549	22·55	7·170
132	48·41	—	51·59	100·0	0·0	1·517	23·80	7·190

¹⁾ Benutzt wurden die entsprechenden Zahlenwerte der Lichtbrechung und der Molvolumina in den Tabellen 3 und 6 der in Anmerkung 2, S. 119 zitierten Arbeit von W. BILTZ und Mitarbeitern.

Mitarbeitern abzuleiten. Der Ansatz dieser Forscher hatte innerhalb des ternären Konzentrationsgebietes, in dem auch diese beiden pseudo-binären Schnitte liegen, mit konstanten Refraktionsinkrementen der drei Oxydkomponenten gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Molrefraktionen (allerdings nach GLADSTONE statt nach LORENZ-LORENTZ) ergeben. Hieraus mußte gefolgert werden, daß die Refraktionen der ternären Gläser in diesem Konzentrationsgebiet eine höchstens nur sehr schwach gekrümmte Fläche darstellen.

Das System $NaAlSi_3O_8$ — $CaAl_2Si_2O_8$.

Einen weiteren, strukturell besonders interessanten Fall bietet das System $NaAlSi_3O_8$ — $CaAl_2Si_2O_8$. Es sind dies die Gläser der Feldspatreihe Albit—Anorthit. Für diese Glasreihe sind die Dichten von A. L. DAY und E. T. ALLEN und die Werte der Lichtbrechung von E. S. LARSEN gemessen worden. In Tabelle 7 sind die Meßwerte

Tabelle 7. Das System $CaAl_2Si_2O_8$ — $NaAlSi_3O_8$ im glasigen Zustand.

Mol-% $NaAlSi_3O_8$	n_D	S	$MV_{gef.}$	MR	
				gef.	ber.
0·0	1·5755	2·700	103·01	34·064	34·064
16·67	1·5600	2·648	104·03	33·637	33·681
33·33	1·5452	2·591	105·53	33·300	33·297
50·0	1·5307	2·533	106·65	32·980	32·913
66·67	1·5166	2·483	107·72	32·567	32·529
75·0	—	2·458	108·27	—	—
100·0	1·4890	2·382	110·05	31·761	31·761

dieser Forscher¹⁾ und die hiermit gefundenen Molvolumina und Molrefraktionen zusammengestellt. In Fig. 2 gibt Kurve *f* die Molrefraktionen graphisch wieder. Die Struktur dieser Feldspäte im kristallisierten Zustand läßt sich bekanntlich nach F. MACHATSCHKI mit der vom reinen SiO_2 vergleichen²⁾. Formelmäßig kann man die Reihe:



aufstellen. Wir haben im Albit und Anorthit im kristallisierten Zustand nach den Untersuchungen von F. MACHATSCHKI²⁾, W. L. BRAGG³⁾,

¹⁾ Zitiert nach H. E. BOEKE und W. EITEL, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie. Berlin 1923. S. 262. ²⁾ F. MACHATSCHKI, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1928, 99. ³⁾ W. L. BRAGG und J. WEST, Proc. Roy. Soc. London (A) 114 (1927) 450 bis 473.

E. SCHIEBOLD¹⁾ u. a. ein Gerüst aus *O*-Tetraedern, deren Zentralatome jedoch nicht nur Si^{4+} -Atome sind, wie bei den reinen SiO_2 -Strukturen; entsprechend dem Verhältnis $Al:3Si$ bzw. $2Al:2Si$ ist vielmehr in den Feldspäten ein Teil der Si^{4+} -Atome in den *O*-Tetraedern durch Al^{3+} -Atome ersetzt. Die hierdurch entstehende negative Aufladung des Gesamtgerüsts wird durch die in den Zwischenräumen untergebrachten Na^{1+} - bzw. Ca^{2+} -Atome neutralisiert. In den Kristallgittern haben wir innerhalb der ganzen Mischkristallreihe nur *O*-Atome, die gleichzeitig zwei *O*-Tetraedern angehören, also den O^{Si} -Atomen in den *Al*-freien Silicaten vergleichbar sind. Die zweite Art von *O*-Atomen, also vom Typus $O^{Si,M}$, fehlt bei den Feldspäten vollständig. In den Gläsern dieser pseudobinären Mischungsreihe ist im Prinzip eine ähnliche, wenn auch nicht streng periodische Anordnung der Atome zu erwarten. Wir können daher diese quaternären Gläser des Systems $NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$ aufgebaut denken aus einem räumlichen Netzwerk aneinander gekoppelter (SiO_4)- und (AlO_4)-Tetraeder, zwischen denen die zur Neutralisation erforderlichen Na^{1+} - und Ca^{2+} -Atome untergebracht sind. Alle Sauerstoffatome dieser Glasreihe gehören gleichzeitig zwei benachbarten (SiO_4)- bzw. (AlO_4)-Tetraedern an und sind daher in ihrer Molrefraktion der Beeinflussung durch die eingelagerten basischen Kationen praktisch entzogen. Die Molrefraktion dieser quaternären Glasreihe läßt sich daher aus diesen besonderen strukturellen Gründen ebenfalls rein additiv mit konzentrationsunabhängigen Refraktionsinkrementen der verschiedenen am System beteiligten Atomarten berechnen. Die in Tabelle 7 in der letzten Spalte aufgeführten berechneten Molrefraktionen bzw. die in Fig. 2 dargestellte Kurve *f* wurden mit folgenden konstanten Refraktionsinkrementen erhalten:

Tabelle 8.

	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Na</i>	<i>Ca</i>	O^{Si}	O^{Al}
Refraktionsinkrement. . .	0·1	0·17	0·475	1·40	3·673	4·342

Mit Ausnahme des neu hinzugekommenen Refraktionswertes von Al^{3+} , den wir aus der oben zitierten Arbeit von K. FAJANS und G. JOOS²⁾

¹⁾ E. SCHIEBOLD, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A), Beil.-Bd. 64 (1931) 251. Z. Kristallogr. 73 (1930) 90. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1929, 378.

²⁾ K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik 23 (1924) 1. Vgl. auch K. FAJANS, Z. physik. Chem. (B) 24 (1934) 103.

übernehmen, und des aus der Gesamtrefraktion dieser Gläser subtraktiv ermittelten Refraktionsinkrementes der O^{4l} -Atome sind uns alle übrigen hier erforderlichen Refraktionswerte bereits von den vorigen Systemen her bekannt.

Wie aus Fig. 2 (Kurve *f*) zu ersehen ist, ergeben die Meßwerte dieses quaternären Systems bei dieser Darstellung tatsächlich eine lineare Abhängigkeit der Molrefraktion von der molaren Zusammensetzung.

Die in diesem Abschnitt besprochenen Sonderfälle waren binäre und polynäre Gläser, bei denen sich innerhalb der betreffenden pseudo-binären Systeme die gesamten Refraktionskurven der Gläser tatsächlich mit konzentrationsunabhängigen, also konstanten Refraktionsinkrementen der verschiedenen Atomarten berechnen ließen. Diese Systeme stellen jedoch nur spezielle Ausnahmen dar, die durch die besondere Struktur dieser Gläser zu erklären sind.

Im allgemeinen muß man aber, wenn man die gesamten Refraktionskurven berechnen will, mindestens bei einem Teil der Sauerstoffatome den Einfluß der Gesamtzusammensetzung der Gläser auf deren Refraktionsinkrement, wie dieses bei den in der I. Mitteilung abgeleiteten allgemeinen Gleichungen geschehen ist, in Rechnung setzen.

C. Einfluß der polarisierenden Wirkung der Kationen auf die Gestalt der Refraktionskurven.

Vom Verfasser ist bereits mehrfach betont worden, daß die Molrefraktion der Gläser sich in binären Systemen im allgemeinen längs gekrümmten Kurven ändert. Bei den in der I. Mitteilung behandelten Systemen zeigten die Refraktionskurven einen zur x -Achse mehr oder minder konvex gekrümmten Verlauf. Die gefundenen Molrefraktionen sind in diesen Systemen also niedriger als additiv aus der Summe der Refraktionen der beiden in den Mischungen vorhandenen freien Oxyde berechnet wird. Es sind aber durchaus auch Fälle denkbar, bei denen die gefundenen Molrefraktionen mit den additiv berechneten übereinstimmen oder sogar höher als diese sind.

In Tabelle 9 sind an Hand von Literaturangaben die Molrefraktionen einer Anzahl basischer Oxyde und ihrer „Orthosilicate“ im kristallisierten Zustand zusammengestellt. In der 2. Spalte sind die Wirkungsradien der Kationen (für die Koordinationszahl 6) nach V. M. GOLDSCHMIDT bzw. L. PAULING angegeben. Die 3. Spalte enthält die Molrefraktionen der Oxyde; die 4. Spalte die Molrefraktion

Tabelle 9. Molrefraktion der Sauerstoffatome in kristallisierten Oxyden und Orthosilicaten.

Oxyd	r_K	Molrefraktion			Orthosilicat	Molrefraktion			$O_{\text{gef.}}^2 : O_{\text{addit.}}^2$
		Oxyd	Kation	$O_{\text{subtr.}}^2$		Silicat	$O_{\text{gef.}}^2$	$O_{\text{addit.}}^2$	
BeO	0·34 G.	3·242 W.	0·10 F.	3·14	Be ₃ SiO ₄	13·52 W.	3·305	3·302	1·001
SiO ₂ (Quarz)	0·39 G.	7·225 S.	0·10 F.	3·562	SiSiO ₄	14·45 S.	3·562	3·562	1·000
MgO	0·78 G.	4·52 H.	0·26 F.	4·26	Mg ₂ SiO ₄	15·99 W.	3·842	3·91	0·983
Li ₂ O	0·78 G.	5·35 Gm.	0·07 P.	5·19	Li ₄ SiO ₄	17·22 W.	4·20	4·37	0·963
CaO	1·06 G.	7·37 H.	1·40 F.	5·97	γ-Ca ₂ SiO ₄	21·03 B.	4·53	4·77	0·950
PbO gelb	1·32 G.	15·6 K.	9·13 K.	6·47	Pb ₂ SiO ₄	37·08 K.	4·68	5·02	0·933
ZnO	0·83 G.	7·19 K.	0·29 F.	6·90	Zn ₂ SiO ₄	22·12 L.	5·36	5·23	1·025
	0·74 Pa.		0·72 P.	6·47			5·14	5·01	1·026

W. = Molrefraktion berechnet mit n und S , zitiert bei A. N. WINCHELL, The optical and microscopic characters of artificial minerals, Madison 1927.
S. = Molrefraktion berechnet mit n und S , zitiert bei R. B. SOSMAN, The properties of silica. New York 1927.
H. = M. HAASE, Z. Kristallogr. 65 (1927) 577.
Gm. = Molrefraktion berechnet mit n und S , zitiert in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., System-Nummer 20, S. 77.
K. = E. KORDES, I. Mitteilung, vgl. Anmerkung 1, S. 119.
F. = K. FAJANS und G. JOOS, loc. cit.
P. = L. PAULING, Proc. Roy. Soc. London (A) 114 (1927) 198.
L. = Molrefraktion berechnet mit n und S , zitiert bei E. S. LARSEN, The microscopic determination of the nonopaque minerals. Washington 1921, S. 139.
B. = Molrefraktion berechnet mit n und S , zitiert bei H. E. BOEKE und W. ERTEL, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie. 2. Aufl. Berlin 1923, S. 192.
G. = V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner. 15 (1931) 88.
PA. = L. PAULING, zitiert bei V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner. 15 (1931) 88.

der freien Kationen. In der 5. Spalte sind die mit der Molrefraktion des Oxyds und des Kations subtraktiv erhaltenen Refraktionen der *O*-Atome im Oxyd angegeben. In der 2. Spalte der rechten Hälfte der Tabelle sind die Refraktionen der zugehörigen „Orthosilicate“ (bezogen auf ein Mol der Verbindung) enthalten. In der nächstfolgenden Spalte ist die aus der gefundenen Molrefraktion des Orthosilicates nach Abzug des Refraktionsinkrementes der basischen Kationen und des Si^{4+} -Atoms subtraktiv erhaltene Molrefraktion der *O*-Atome der Orthosilicate angegeben. Die vorletzte Spalte enthält die entsprechend berechnete Molrefraktion der *O*-Atome der Orthosilicate, wobei jedoch an Stelle der gemessenen Molrefraktion des Orthosilicates die Summe der Refraktionen der beiden freien Oxyde (in dem der Verbindung entsprechenden Molverhältnis) eingesetzt wurde. In der letzten Spalte sind die Quotienten aus diesen beiden Refraktionswerten der *O*-Atome gebildet.

Zum Vergleich mit den übrigen Oxyden bzw. Orthosilicaten ist in Tabelle 9 auch die Refraktion von freiem SiO_2 , und zwar als Quarz, aufgenommen worden, obgleich sein Gitter keine isolierten SiO_4 -Gruppen enthält. Letzteres gilt übrigens ebenso für Be_2SiO_4 (Phenakit) und Zn_2SiO_4 (Willemit), die ein dem Quarz ähnliches räumliches XO_4 -Netzwerk besitzen¹⁾.

Betrachtet man zunächst die Molrefraktion der reinen basischen Oxyde, so erkennt man, daß die subtraktiv ermittelte Molrefraktion der *O*-Atome nicht bei allen Oxyden entsprechend dem Ionenradius des Kations ansteigt, wie dies gelegentlich von anderen Forschern angenommen worden ist. So ist z. B. die Refraktion des Sauerstoffes im ZnO trotz des verhältnismäßig kleinen Radius von Zn^{2+} größer bzw. etwa gleich groß wie im PbO .

Wenden wir uns nunmehr der gefundenen Refraktion der *O*-Atome in den zugehörigen Orthosilicaten zu, so kann zunächst qualitativ festgestellt werden, daß die Refraktion dieser *O*-Atome nicht in der Reihenfolge der Größe des basischen Kations, sondern vielmehr in der Reihenfolge der Refraktion der *O*-Atome in den freien basischen Oxyden ansteigt. Es ist also nicht allein die Größe und Ladung der eingelagerten basischen Kationen, sondern vor allem die von ihnen auf die *O*-Atome im Oxyd ausgeübte polarisierende Wirkung

¹⁾ Strukturbericht, Bd. 1928 bis 1932, S. 517/518.

maßgebend. Diese hängt zwar ebenfalls von der Größe und Ladung, zugleich aber auch vom Bau der Elektronenschalen ab¹⁾.

Außerdem macht sich auch noch der Gittertypus deutlich bemerkbar. Bei den typischen Orthosilicatstrukturen mit freien SiO_4 -Gruppen sinkt der Quotient aus der gefundenen und der additiv berechneten Refraktion der O-Atome (letzte Spalte der Tabelle 9) bei gleichbleibender Ladung des basischen Kations mit zunehmendem Radius desselben bzw. unabhängig von der Ladung des basischen Kations mit zunehmender Molrefraktion des Sauerstoffes im basischen Oxyd (Fig. 3, Kurve 1). In den Strukturen mit einem zusammenhängenden räumlichen Netzwerk von XO_4 -Tetraedern, wie bei Be_2SiO_4 , (SiSiO_4) und Zn_2SiO_4 , steigt dagegen dieser Quotient mit wachsendem Radius der basischen Kationen bzw. mit der Molrefraktion des Sauerstoffes im basischen Oxyd schwach an (Fig. 3, Kurve 2).

Bei kristallisierten Verbindungen (und Gläsern) binärer Silicatsysteme hängt mithin die Gestalt der Refraktionskurve bei gegebener Molrefraktion des reinen basischen Oxyds in erster Linie vom

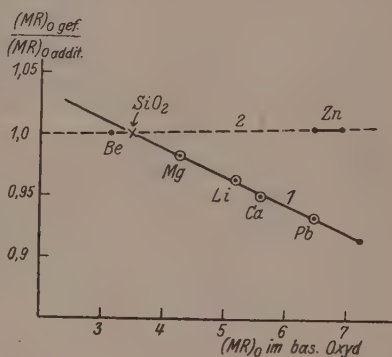


Fig. 3.

Strukturtypus der Verbindungen bzw. der Gläser und von der Größe des basischen Kations ab. Beteiligt sich das basische Kation am Aufbau des XO_4 -Gerüsts der Verbindung bzw. des Glases, indem es im Gerüst Si -Atome ersetzt, so liegt die Refraktionskurve, sobald das basische Kation nicht zu klein ist bzw. die Molrefraktion der O-Atome im reinen basischen Oxyd nicht zu niedrig ist, etwas oberhalb der Geraden, die die Molrefraktion von reinem SiO_2 und vom reinen basischen Oxyd verbindet. Kristallisierte Silicate bzw. Silicatgläser mit derartigen Strukturen können allerdings nur bei solchen basischen Kationen auftreten, die gegenüber O-Atomen die Koordinationszahl 4 zu betätigen vermögen, also z. B. bei Be und Zn ; auch Al ist hierzu oft in der Lage. In der Regel werden die basischen

¹⁾ Dies ist unter anderen von V. M. GOLDSCHMIDT betont worden. Geochem. Verteilungsgesetze VII. Oslo 1926. S. 61.

Kationen jedoch zwischen den Sauerstofftetraedern untergebracht. In diesem Fall ist die gefundene Gesamtrefraktion meist niedriger als aus den Molrefraktionen der beiden reinen Komponenten additiv berechnet wird, und zwar relativ um so niedriger, je größer die Molrefraktion der *O*-Atome im reinen basischen Oxyd ist (Fig. 3, Kurve 1).

Diese Feststellung ist leicht verständlich, wenn man folgendes bedenkt. In den Strukturen vom Typus SiO_2 , Be_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 und dergleichen mehr sind nur *O*-Atome vorhanden, die gleichzeitig zwei O_4 -Tetraedern angehören. Die *O*-Atome unterliegen also insgesamt einer Polarisationswirkung, die angenähert der mittleren Polarisationswirkung aller in der Verbindung bzw. im Glase anwesenden *M*- und *Si*-Atome entspricht. Infolge der zwischen den beiden Arten von Kationen hinzukommenden abstoßenden Kräfte können die schwächer polarisierenden und größeren *Zn*-Atome von den ihnen benachbarten *O*-Atomen etwas entfernt werden, so daß der Abstand $\text{Zn}-\text{O}$ im Silicat vermutlich etwas größer ist als im reinen ZnO . Infolgedessen ist die Molrefraktion der *O*-Atome im Zn_2SiO_4 etwas höher, als bei Additivität zu erwarten wäre.

Bei Einlagerung der basischen Kationen zwischen die SiO_4 -Tetraeder ist der Effekt dagegen gerade umgekehrt. Hier werden die *O*-Atome des basischen Oxyds als $\text{O}^{\text{vi. M.}}$ -Atome in das SiO_4 -Gerüst eingebaut, wobei sie der schwächeren Polarisationswirkung der basischen Kationen entzogen werden und stattdessen nunmehr in hohem Maße in die viel stärker polarisierende Wirkungssphäre der Si^{4+} -Atome gelangen. Die Refraktion dieser *O*-Atome wird daher beim Einbau in das Silicat, unabhängig von der Ladung des basischen Kations, um so stärker vermindert, je höher ihre Molrefraktion vorher im reinen Oxyd war (Fig. 3, Kurve 1).

Bei der quantitativen Betrachtung der Molrefraktion *Al*-haltiger kristallisierter Silicate oder Silicatgläser muß daher von Fall zu Fall sorgfältig beachtet werden, welcher Bruchteil der *Al*-Atome in das Sauerstoff-Tetraedergerüst eingebaut und welche Anzahl der *Al*-Atome in den Hohlräumen des Gerüsts eingelagert wird. Davon hängt der Strukturtypus bzw. die Anzahl der zwei oder nur einem XO_4 -Tetraeder angehörenden *O*-Atome und hiermit zugleich die Gesamtrefraktion der kristallisierten Verbindung bzw. des Glases ab.

Wie man aus Fig. 3 entnehmen kann, liefert die Molrefraktion, ähnlich wie in der organischen Chemie, auch bei anorganischen Stoffen mitunter wertvolle Hinweise auf die vorliegende Struktur.

Im hier behandelten Fall unterscheidet sich hinsichtlich der Molrefraktion der echte Orthosilicattypus sehr deutlich vom Phenakit-Willemittypus.

D. Die Abhängigkeit der Molvolumina binärer Gläser von der Zusammensetzung.

W. BILTZ, FR. WEIBKE und L. SCHRADER-TRAEGER¹⁾ haben in ihrer bereits mehrfach zitierten Arbeit den Versuch unternommen, auch die Molvolumina binärer und polynärer Gläser zu berechnen. So wurde von ihnen z. B. die gekrümmte Molvolumenkurve der Gläser des Systems SiO_2 — Na_2O , die von den amerikanischen Forschern F. W. GLAZE, I. C. YOUNG und A. N. FINN²⁾ bis etwa 50 Mol-% Na_2O ermittelt worden ist, in zwei Sehnen zerlegt. Als Fixpunkte wurden hierbei die gemessenen Molvolumina von reinem SiO_2 -Glas und der Gläser mit 33'33 und 50'0 Mol-% Na_2O , entsprechend der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bzw. Na_2SiO_3 gewählt. Es handelt sich demnach bei W. BILTZ und Mitarbeitern um ein rein rechnerisches Verfahren. Die von ihnen bei der Berechnung der Molvolumina vorgenommene Unterteilung des Gesamtglases in die „Glaskomponenten“ SiO_2 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und Na_2SiO_3 vermag daher keinerlei „chemische Deutung der Ergebnisse“ zu liefern. Auch der von diesen Forschern bei den SiO_2 -reichen Gläsern zwischen etwa 70 und 85 Mol-% SiO_2 besonders hervorgehobene „Kieselsäureeffekt“ ist nur durch die von ihnen gewählte Berechnungsweise bedingt, indem in diesem Konzentrationsbereich die beobachtete gekrümmte Volumenkurve von der gewählten Sehne stärker abweicht.

Am Schluß ihrer Arbeit erläutern W. BILTZ und Mitarbeiter die Tatsache, daß die Molvolumina der Gesamtgläser im allgemeinen geringer sind, als die Summe der Volumina der in ihnen enthaltenen oxydischen Komponenten im reinen Zustand, vom Standpunkt der von anderen Forschern röntgenographisch ermittelten Struktur der Gläser (ZACHARIASEN, WARREN u. a.). Das Volumendefizit wird von W. BILTZ und Mitarbeitern hierbei in erster Linie auf Packungseffekte der verschiedenen Atome zurückgeführt. Dieser Auffassung stimmt auch der Verfasser auf Grund seines neuen Beobachtungs-

¹⁾ W. BILTZ, FR. WEIBKE und L. SCHRADER-TRAEGER, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937) 253. ²⁾ F. W. GLAZE, I. C. YOUNG und A. N. FINN, Bur. Stand. J. Res. **9** (1932) 799.

materials voll und ganz zu. Solche Packungseffekte sind in der Kristallchemie schon seit längerer Zeit gut bekannt.

Im folgenden wird der Versuch unternommen, die charakteristische Gestalt der beobachteten Volumenkurven binärer Gläser wenigstens für gewisse Konzentrationsbereiche aus ihrer Struktur zu berechnen.

Das System $B_2O_3-Na_2O$.

Für das System $B_2O_3-Na_2O$ ist die Berechnung der Volumina, wie oben erwähnt wurde, bereits von BISCOE und WARREN¹⁾ mit gutem Erfolg gelungen. Sie berechneten zunächst das Molvolumen bzw. die Dichte für das hypothetische $NaBO_2$ -Glas mit reiner tetraedrischer Verteilung der O -Atome um die Boratome. Sie gingen hierbei von der Dichte des reinen SiO_2 -Glases aus, ersetzten die Si -Atome durch Bor, berücksichtigten den Atomabstand von $B-O$ bei Viererkoordination und dazu noch das Atomgewicht der eingelagerten Na -Atome. Auf diese Weise wurde von ihnen die Dichte bzw. das Molvolumen dieses hypothetischen $NaBO_2$ -Glases ermittelt. Hierauf berechneten sie die Molvolumina der Na_2O -armen Gläser dieses Systems, indem sie Additivität der Molvolumina von glasigem $NaBO_2$ und B_2O_3 annahmen. Die auf diese Weise berechneten Molvolumina bzw. Dichten ergaben Übereinstimmung mit den bei Na_2O -armen Boratgläsern gefundenen Werten.

Für dieses System kann man den Verlauf der Volumenkurve bei niedrigen Na_2O -Gehalten auch noch auf eine andere Weise berechnen. Aus der Tatsache, daß sich Bor bei geringen Na_2O -Konzentrationen tetraedrisch mit vier O -Atomen umgibt, folgt, daß hier nicht nur die Na^{1+} - sondern auch die mit dem Na_2O -Gehalt zugeführten O -Atome in den im reinen B_2O_3 -Glas bereits vorhandenen Hohlräumen untergebracht werden. Nimmt man an, daß die Atome des Na_2O in diesen Lücken hierbei mit ihrem gesamten Eigenvolumen Platz finden, so erhält man für geringe Na_2O -Gehalte Übereinstimmung mit der beobachteten Molvolumenkurve (Fig. 1, Kurve f ; die hier punktiert wiedergegebene Kurve e entspricht der geradlinigen Verlängerung der von W. BILTZ und Mitarbeitern durch Interpolation erhaltenen Volumenkurve). Bei höheren Na_2O -Gehalten entfernt sich die beobachtete Volumenkurve d (Fig. 1) aus den von BISCOE und WARREN gefundenen besonderen struk-

¹⁾ J. BISCOE und B. E. WARREN, J. Amer. ceram. Soc. 21 (1938) 287.

turellen Gründen immer mehr nach höheren Volumenwerten von der unter den obigen Voraussetzungen vom Verfasser berechneten gestrichelten Geraden *f*.

Das System $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$.

In Fig. 4 (obere Kurve) ist die Kurve der Molvolumina der $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$ -Gläser entsprechend den Dichtemessungen von F. W. GLAZE, I. C. YOUNG und A. N. FINN dargestellt.

Die Volumenkurve binärer Silicatgläser läßt sich allgemein im SiO_2 -reichen Konzentrationsgebiet auf Grund folgender Überlegungen näherungsweise aus der Struktur berechnen. Das reine SiO_2 -Glas hat ein Molvolumen von $27,25 \text{ cm}^3$ ¹⁾. Dieses Volumen ist teilweise ausgefüllt von den Si^{4+} - und den O^{Si} -Atomen. Der Abstand Si--O ist im reinen SiO_2 -Glas $1,62 \text{ \AA}$ ²⁾. Der Ionenradius von Si^{4+} beträgt nach L. PAULING $0,41 \text{ \AA}$ ³⁾. Hieraus folgt für den Radius der beträchtlich polarisierten O -Atome

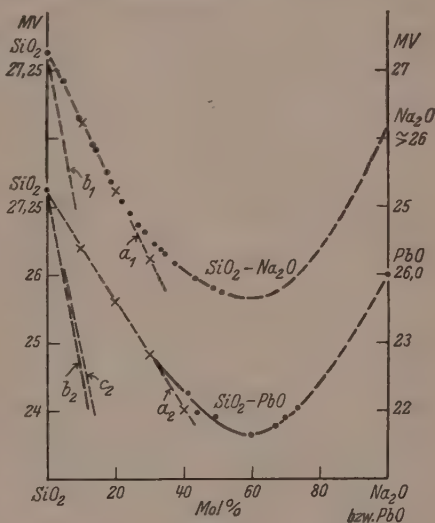


Fig. 4.

im SiO_2 -Glas $1,62 - 0,41 = 1,21 \text{ \AA}$ (der Radius der nichtpolarisierten O^{2-} -Atome ist dagegen — bei der Koordinationszahl 6 — nach V. M. GOLDSCHMIDT $1,32$ und nach L. PAULING $1,40 \text{ \AA}$ ³⁾). Hieraus erhalten wir für das Volumen der einzelnen O^{Si} -Atome den Wert $1,7716 \cdot 4 \cdot 3 \cdot \pi \text{ \AA}^3$. Der Radius, also auch das Volumen, der Kationen des basischen Oxyds ist im allgemeinen aus der Kristallchemie angenähert bekannt; das Volumen dieser basischen Kationen soll bei der Berechnung der Glasvolumina als unverändert angesehen werden. Nimmt man näherungsweise an, daß in den an SiO_2 sehr

¹⁾ Zitiert bei R. B. SOSMAN, The properties of silica. New York 1927. ²⁾ Vgl. J. BISCOE und B. E. WARREN, loc. cit. ³⁾ Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner. 15 (1931) 88.

reichen binären Gläsern der Packungszustand der O -Atome im noch zusammenhängenden $Si-O$ -Gerüst etwa derselbe wie im reinen SiO_2 -Glas ist, so läßt sich das Molvolumen eines binären sauren Silicatglases, in dem die Si -Atome innerhalb und die Kationen des basischen Oxyds zwischen den SiO_4 -Tetraedern untergebracht sind, angenähert berechnen, sobald man auch die mit der Zusammensetzung des Glases sich in der Regel ändernde Entfernung zwischen den Si - und $O^{Si, M}$ -Atomen oder die sich ändernde Größe der $O^{Si, M}$ -Atome selbst kennt.

Bei Annahme eines annähernd gleichen Packungszustandes der O -Atome im reinen SiO_2 -Glas und im $Si-O$ -Gerüst des sauren Silicatglases bekommen wir für das Molvolumen des Glases (bezogen auf 1 Mol der Oxydmischung) folgende Gleichung:

$$(MV)_{\text{Glas}} = (MV)_{SiO_2\text{-Glas}} \cdot \frac{x_{SiO_2} + 1}{2} \cdot \frac{[\sum r^3(O^{Si}, O^{Si, M}, M)]_{\text{Glas}}}{[2 r^3(O^{Si})]_{SiO_2\text{-Glas}}}. \quad (1)$$

Bei der Berechnung des Molvolumens eines Silicatglases vermitteltst des Molvolumens von reinem SiO_2 -Glas muß das Molvolumen des SiO_2 -Glases stets auf die gleiche Anzahl O -Atome reduziert werden, die in 1 Mol des betreffenden Silicatglases enthalten ist. Dies wird in Gleichung (1) durch den Faktor $(x_{SiO_2} + 1) : 2$ erreicht, in dem x_{SiO_2} den Molenbruch von SiO_2 (Molprozent : 100) im Silicatglas bedeutet. Das letzte Glied auf der rechten Seite der Gleichung ist der Quotient aus der Summe der Volumina der verschiedenen im Silicatglase und im reinen SiO_2 -Glas enthaltenen Atomarten. Das Volumen der Si^{4+} -Atome bleibt hierbei sowohl im reinen SiO_2 -Glas als auch im Silicatglas unberücksichtigt, weil die Si^{4+} -Atome sich im Innern der SiO_4 -Tetraeder befinden und daher keinen merklichen Beitrag zum Volumen dieser Gläser beisteuern.

Obige Gleichung (1) läßt sich, wenn man für $(MV)_{SiO_2}$ den Wert 27.25 cm^3 und für r^3 der O^{Si} -Atome im SiO_2 -Glas den oben abgeleiteten Zahlenwert 1.7716 Å^3 einsetzt, durch Zusammenziehung der Zahlenwerte wesentlich vereinfachen. Wir erhalten dann für saure Silicatgläser:

$$(MV)_{\text{Glas}} = 3.842 \cdot (x_{SiO_2} + 1) \cdot [\sum r^3(O^{Si}, O^{Si, M}, M)]_{\text{Glas}}. \quad (2)$$

Diese Gleichung (2) soll nunmehr auf das System SiO_2-Na_2O angewandt werden.

Der Ionenradius von Na^{1+} ist nach V. M. GOLDSCHMIDT 0.98 Å^1 , und soll als von der Zusammensetzung des Glases unabhängig angesehen werden.

¹⁾ Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner. **15** (1931) 88.

Den Ionenradius der O^{Si} -Atome, also der den Zusammenhang des SiO_4 -Gerüsts gewährleistenden O -Atome, wollen wir, ebenso wie bei der Molrefraktion, als konstant und gleich dem Radius der O -Atome im reinen SiO_2 -Glas annehmen. Diese Voraussetzung ist zur Vereinfachung der Rechnung notwendig; sie wird aber höchstwahrscheinlich auch den Tatsachen angenähert gerecht, da die Berechnung der Molrefraktion der Gläser bereits gezeigt hat, daß man für diese O^{Si} -Atome praktisch Konstanz der Molrefraktion voraussetzen darf. Nach Gleichung (2) fehlt uns zur Berechnung der Molvolumina der Gläser nur noch das Volumen der $O^{Si, Na}$ -Atome, das sich mit der Gesamtzusammensetzung der Gläser vermutlich ändert. Da uns die $Si-O^{Si, Na}$ -Abstände im einzelnen nicht bekannt sind, wollen wir die Radien der $O^{Si, Na}$ -Atome aus ihrer Molrefraktion ermitteln.

Wie Verfasser unlängst gezeigt hat¹⁾, gilt für sämtliche edelgasähnlichen Ionen folgende empirische Beziehung zwischen dem Wirkungsradius und der Molrefraktion der Ionen:

$$\left(\sqrt[3]{\frac{(MR)}{0.606}}\right)^{2/3} = r_z \cdot z^{2/n-1}. \quad (3)$$

(MR) : 0.606 ist die Molrefraktion des einzelnen Ions in \AA^3 , r_z ist der Radius des Ions von der Wertigkeit z ; n ist der BORNsche Abstoßungskoeffizient der betreffenden Edelgasreihe. Bei den edelgasunähnlichen Ionen kommt auf der rechten Seite dieser Gleichung noch der Proportionalitätsfaktor 1.19 hinzu²⁾. Diese Gleichung (3) gilt, wie zahlreiche Berechnungen an Kristallen mit bekannten Atomabständen ergeben haben, auch bei starker optischer Polarisation der Ionen. Für O^{2-} (Neonreihe) ist $n=7$ und daher $z^{2/n-1}=1.260$. Die Molrefraktion der $O^{Si, Na}$ -Atome folgt, wie in der I. Mitteilung vom Verfasser gezeigt worden ist³⁾, innerhalb der binären Glasreihe SiO_2-Na_2O praktisch der Gleichung:

$$(MR)_{O^{Si, Na}} = 4.698 + x_{Na_2O} \cdot 0.236. \quad (4)$$

Die Gleichungen (4) und (3) liefern uns mithin gemeinsam den Ionenradius der $O^{Si, Na}$ -Atome dieser Gläser.

Für ein Glas mit 80 Mol-% SiO_2 und 20 Mol-% Na_2O sei die Berechnung des Molvolumens nach Gleichung (2) als Beispiel durchgeführt. In einem Mol dieses Glases (bezogen auf die freien Oxyde) sind enthalten: 0.8 Mol Si^{4+} , 0.4 Mol Na^{1+} ,

¹⁾ E. KODES, Naturwiss. 27 (1939) 30. ²⁾ In der Arbeit des Verfassers steht infolge eines Versehens 1.29, statt, wie es heißen soll, 1.19! ³⁾ Vgl. auch Anmerkung 1, S. 119.

1,4 Mol OSi und 0,40 Mol $OSi \cdot Na$, von denen jedes einzelne Atom (außer Si) mit folgendem Ionenradius zum Gesamtvolumen des Glases beisteuert.

Tabelle 10.

	Na^{1-}	OSi	$OSi \cdot Na$
Ionenradius in \AA	0,98	1,21	1,255
(Ionenradius) ³ in \AA^3	0,9412	1,7716	1,976

Der Ionenradius der $OSi \cdot Na$ -Atome ($1,255 \text{ \AA}^3$) ergibt sich aus der Molrefraktion 4,745 [berechnet mit den Gleichungen (4) und (3)]. Wir erhalten hiermit:

$$MVR_{Na_2O} = 3 \cdot 842 \cdot 1,80 \cdot 0,4 + 0,9412 - 1,4 \cdot 1,7716 - 0,4 \cdot 1,976 = 25,23 \text{ cm}^3.$$

Auf diese Weise wurden die Molvolumina der SiO_2-Na_2O -Gläser mit 10, 20 und 30 Mol-% Na_2O berechnet. Man erhält hierbei praktisch eine Gerade, die in Fig. 4 (Kurve a_1 , Kreuze) zugleich mit den gefundenen Volumenwerten dieser Gläser wiedergegeben ist. Die von den amerikanischen Forschern F. W. GLAZE, I. C. YOUNG und A. N. FINN gefundene Volumenkurve der SiO_2-Na_2O -Gläser, fällt im extrem-sauren Bereich zwischen etwa 100 und 76 Mol-% SiO_2 mit der aus den Ionenradien der einzelnen Atomarten und dem Molvolumen des reinen SiO_2 -Glases vom Verfasser berechneten Geraden vollkommen zusammen. Von etwa 24 Mol-% Na_2O an liegt die gefundene gekrümmte Volumenkurve jedoch zunehmend oberhalb der berechneten Volumenwerte. In dem Maße, wie sich durch steigende Aufnahme des basischen Oxyds der Zusammenhalt des gesamten $Si-O$ -Gerüsts lockert, bzw. dieses Gerüst in immer kleinere Bestandteile auseinanderfällt, streben die restlichen Bruchstücke des $Si-O$ -Gerüsts auseinander, was rechnerisch einer scheinbaren zusätzlichen Aufweitung des $Si-O$ -Gerüsts selbst im Gesamtglase gleich kommt. Hierdurch wird der Volumenverlust bei Ersatz eines SiO_2 durch ein Na_2O immer besser ausgeglichen. Bei etwa 60 Mol-% würde die nur bis 51 Mol-% Na_2O gemessene Volumenkurve der SiO_2-Na_2O -Gläser vermutlich ein Minimum durchschreiten, um dann beschleunigt zum Volumenwert des reinen Na_2O anzusteigen.

Würde das Na_2O vollständig in den Hohlräumen des reinen SiO_2 -Glases untergebracht, und daher überhaupt keinen Anteil am Gesamtvolumen des Glases haben, so müßte das Molvolumen der SiO_2-Na_2O -Gläser sich längs der Geraden b_1 ändern. Im Gegensatz zu den extrem-sauren $B_2O_3-Na_2O$ -Gläsern (vgl. Fig. 1, Kurve d und f) beteiligen sich mithin die Atome des Na_2O sehr erheblich am Volumen der SiO_2-Na_2O -Gläser. Allerdings sind sie im sauren Gebiet noch

nicht in der Lage, den bei der Entfernung eines SiO_2 erfolgenden Volumenverlust des Glases durch Ausdehnung des Gesamt-Si—O-Gerüsts infolge Sprengung einer Sauerstoffbrücke und Dazwischendrängung zweier Na-Atome wieder auszugleichen.

Das System SiO_2 — PbO .

In derselben Weise, wie es soeben beim System SiO_2 — Na_2O erfolgt ist, sollen nunmehr auch die Molvolumina der SiO_2 — PbO -Gläser berechnet werden. Wir übernehmen hierfür die oben allgemein für Silicatgläser abgeleitete Gleichung (1) bzw. (2) und die in Tabelle 10 angegebenen Ionenradien von Si^{4+} und O^{Si} .

Nach der Röntgenuntersuchung von G. J. BAIR¹⁾ beträgt der Abstand Pb—O in Bleisilicatgläsern 2'50 Å, der Abstand Si—O 1'60 Å. Zieht man von diesen Abständen den Ionenradius von Pb^{2+} 1'32 Å (nach V. M. GOLDSCHMIDT²⁾) bzw. von Si^{4+} 0'41 (nach L. PAULING) ab, so erhält man für den Ionenradius von O^{2-} den Wert 1'18 bzw. 1'19. Dieser Radius der O-Atome stimmt mit dem oben für reines SiO_2 -Glas subtraktiv ermittelten überein ($r_0=1'21$), wenn man berücksichtigt, daß er mit dem von WARREN gefundenen Si—O-Abstand von 1'62 (statt 1'60) berechnet wurde. Wir können mithin annehmen, daß den Pb^{2+} -Atomen in den Bleisilicatgläsern etwa der von V. M. GOLDSCHMIDT angegebene Ionenradius von 1'32 Å zukommt. Dieser Wert soll, ebenso wie dies im System SiO_2 — Na_2O hinsichtlich der Größe der Na-Atome geschehen ist, bei der Berechnung der Glasvolumina näherungsweise als konstant angenommen werden. Das wird für PbO -reichere Gläser vermutlich nicht exakt zutreffen, da für Pb^{2+} aus der Molrefraktion von 9'13³⁾ nach Gleichung (3) ein Radius von 1'36 Å berechnet wird, und dieser Wert offenbar auch angenähert für reines PbO im glasigen Zustand gilt. Da wir uns bei unserer Rechnung jedoch auf die SiO_2 -reichen Gläser beschränken, so wird durch die Annahme eines konstanten Radius der Pb^{2+} -Atome kein größerer Fehler begangen⁴⁾. Die konzentrationsabhängigen Radien der $\text{O}^{\text{Si, Pb}}$ -Atome werden ebenso, wie es im System SiO_2 — Na_2O für

1) G. J. BAIR, J. Amer. ceram. Soc. **19** (1936) 339, 347. 2) Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner. **15** (1931) 88. 3) E. KORDES, vgl. I. Mitteilung.

4) Dieselbe Annahme wurde hinsichtlich der Molrefraktion der Pb^{2+} -Atome bei der Berechnung der Molrefraktion der SiO_2 — PbO -Gläser für das gesamte System gemacht, weil sonst eine Aufteilung der Gesamtrefraktion auf Einzelinkremente schwer durchführbar wäre (vgl. I. Mitt.).

die $O^{Si, Nb}$ -Atome gezeigt wurde, aus der Molrefraktion der $O^{Si, Pb}$ -Atome berechnet. Letztere folgt, wie in der I. Mitteilung dargelegt, der Gleichung:

$$(MR)_{O^{Si, Pb}} = 4.34 + x_{PbO} \cdot 0.89. \quad (5)$$

Die Berechnung der Molvolumina wurde für Gläser mit 10, 20, 30 und 40 Mol-% PbO durchgeführt. Die berechneten Werte sind in Fig. 4 (Kurve a_2 , Kreuze) wiedergegeben. Die in diesem System vom Verfasser zwischen 41 und 74 Mol-% PbO gemessenen Molvolumina dieser Gläser ergeben mit den bekannten Molvolumina von reinem SiO_2 -Glas und von reinem PbO im glasigen Zustand (extrapoliert) eine Gesamtkurve der Molvolumina, die sich im sauren Bereich zwischen etwa 70 und 100 Mol-% SiO_2 sehr gut an die aus den Ionenradien theoretisch berechnete Kurve anlehnt. Würden sowohl die Pb^{2-} - als auch die O^{2-} -Atome des zugesetzten PbO vollständig in den Hohlräumen des reinen SiO_2 -Glases verschwinden, so müßten sich die Molvolumina dieser Gläser längs der gestrichelten Kurve b_2 ändern. Würden dagegen nur die O -Atome des PbO -Gehaltes zum Volumen des Gesamtglases beitragen, die Pb -Atome dagegen nicht, so müßte die der Geraden b_2 nah benachbarte Kurve c_2 die Abhängigkeit der Volumina von der Zusammensetzung angeben. Aus Fig. 4 folgt, daß sowohl die Sauerstoff- als auch die Bleiatome des in diesen Gläsern gelösten PbO -Gehaltes am Gesamtvolumen teilnehmen.

Die beiden hier behandelten Silicatsysteme zeigen, daß die oben abgeleitete allgemeine Gleichung (1) durchaus die Möglichkeit gibt, aus dem bekannten Molvolumen des reinen SiO_2 -Glases und aus den Radien der am Aufbau der Silicatgläser beteiligten Atomarten die Gesamtvolumina der SiO_2 -reichen Gläser in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung zu berechnen.

Das System P_2O_5 — PbO .

Ähnliche Überlegungen lassen sich auch auf die Phosphatgläser anwenden. Vom Verfasser sind für P_2O_5 — PbO -Gläser bis etwa 61 Mol-% PbO die Molvolumina und die Molrefraktionen bestimmt worden; zugleich konnte auch für Phosphatgläser eine allgemeingültige Gleichung zur Berechnung der Refraktionskurven abgeleitet werden (vgl. I. Mitt.).

Für reines P_2O_5 -Glas fand Verfasser ein aus der gesamten Volumenkurve korrigiertes Molvolumen von 63.0 cm^3 (gemessen wurde an nicht vollkommen blasenfreiem P_2O_5 -Glas 63.8 ; aus demselben Grunde

wurde auch beim Glas mit 7.6 Mol-% PbO ein etwas zu hohes Molvolumen gemessen). Aus dem im gesamten gemessenen Konzentrationsbereich (von 0 bis 61 Mol-% PbO) linearem Verlauf der Molrefraktionskurve wurde für Pb^{2+} die Molrefraktion 9.13 berechnet; diese Molrefraktion entspricht in diesen Gläsern [nach Gleichung (3)] einem Ionenradius der Pb^{2+} -Atome von 1.36 Å. Aus der Linearität der Refraktionskurve folgt zugleich subtraktiv, daß die mittlere Molrefraktion der O -Atome in diesen Gläsern bis zur Zusammensetzung $Pb_3(PO_4)_2$ den konstanten Wert 3.70 hat. Die berechnete Refraktionskurve des gesamten Systems P_2O_5-PbO ist in Fig. 1 (Kurve *a*) wiedergegeben.

In den Phosphatgläsern werden die P^{5+} -Atome sich höchstwahrscheinlich in Analogie zu den kristallisierten Phosphaten, und ebenso wie die Si -Atome in den Silicatgläsern, stets mehr oder weniger tetraedrisch mit vier Sauerstoffatomen umgeben. Auch hier werden die PO_4 -Tetraeder in den saureren Gläsern durch gemeinsame O^P -Atome miteinander verknüpft sein. Das reine P_2O_5 -Glas wird ähnlich wie das SiO_2 -Glas aus einem räumlichen PO_4 -Netzwerk bestehen. Beim P_2O_5 -Glas verbleiben ebenso wie beim SiO_2 -Glas zwischen den PO_4 -Tetraedern beträchtliche Hohlräume. In einer Hinsicht muß sich jedoch der Aufbau des P_2O_5 -Glases grundlegend von dem des SiO_2 -Glases unterscheiden. Wegen des Verhältnisses $P : O = 2 : 5$ muß bereits im reinen P_2O_5 -Glase je ein O -Atom pro P -Atom vorhanden sein, das nur einem PO_4 -Tetraeder angehört, dessen beide Valenzen also von ein und demselben P^{5+} -Atom abgesättigt werden. In dieser Hinsicht muß also der Aufbau des P_2O_5 -Glases eine gewisse Analogie mit dem Aufbau von reinem B_2O_3 -Glas zeigen. Zu jedem P -Atom gehören nur drei O -Atome, die gleichzeitig an zwei Phosphoratome gebunden sind. Man kann das P_2O_5 -Glas daher auch als ein räumliches PO_3 -Netzwerk auffassen, bei dem die zusätzlichen O -Atome, die jeweils nur einem P -Atom angehören, in den vorhandenen Hohlräumen des PO_3 -Netzwerkes untergebracht sind. Wenn wir nunmehr in einer gegebenen Menge von reinem P_2O_5 -Glas ein basisches Oxyd, z. B. PbO lösen, so wird eine der Oxydmenge entsprechende Anzahl Sauerstoffbrücken zwischen den P -Atomen gesprengt. An der hierbei erfolgenden Aufweitung des Gesamtvolumens haben jedoch nur die vorher zwei P -Atomen angehörenden O -Atome und die O - und Pb -Atome des zugesetzten Bleioxyds teil. Die bereits im reinen P_2O_5 -Glas in den Hohlräumen untergebrachten, nur an ein P -Atom gebun-

denen O -Atome liefern zu dieser Aufweitung des Glasvolumens ebensowenig einen Beitrag wie die innerhalb der Sauerstofftetraeder befindlichen P^{5+} -Atome. Während in den Silicatgläsern bei der Volumenberechnung nur die Si^{4+} -Atome unberücksichtigt blieben, muß dies bei den Phosphatgläsern sowohl hinsichtlich der P^{5+} - als auch der bereits im reinen P_2O_5 -Glas nur einem PO_4 -Tetraeder angehörenden O -Atome geschehen. Von den fünf O -Atomen des reinen P_2O_5 -Glases sind mithin die Volumina von nur drei Sauerstoffatomen in Rechnung zu setzen. Ebenso muß in den Phosphatgläsern das Volumen von einem O^P -Atom je P^{5+} -Atom unberücksichtigt bleiben.

Bei Beachtung dieser Überlegungen erhält man in Analogie zu Gleichung (1) für die Volumina saurer binärer Phosphatgläser folgende allgemeingültige Beziehung:

$$(MV)_{\text{Glas}} = (MV)_{P_2O_5\text{-Glas}} \cdot \frac{2x_{P_2O_5} + 1}{3} \cdot \frac{[(2x_{P_2O_5} + 1)r_{OP}^3 + x_{PbO} \cdot r_{Pb}^3]_{\text{Glas}}}{[3r_0^3]_{P_2O_5\text{-Glas}}} \quad (6)$$

Da der Abstand zwischen den P^{5+} - und den O -Atomen im P_2O_5 -Glas nicht bekannt ist, muß der Radius der O -Atome hier ebenfalls unter Zuhilfenahme der Molrefraktion ermittelt werden. Die mittlere Molrefraktion der Sauerstoffatome im reinen P_2O_5 -Glas und in den Bleiphosphatgläsern ist 3.70 (vgl. I. Mitt.). Dieser Refraktionswert ergibt einen mittleren Radius von 1.19 Å. Dieser mittlere Refraktionswert genügte in der I. Mitteilung für die Berechnung der gesamten Refraktionskurve. Für die Berechnung der Volumenkurve brauchen wir aber den Radius der gleichzeitig zwei PO_4 -Tetraedern angehörenden O -Atome. Der Radius dieser O -Atome wird höchstwahrscheinlich deutlich kleiner sein als der Radius der nur an ein P -Atom gebundenen O -Atome; denn letztere befinden sich unter dem polarisierenden Einfluß von nur einem, erstere dagegen in der Einflußsphäre von zwei P^{5+} -Atomen. Der Ionenradius der im reinen P_2O_5 -Glas zwei PO_4 -Tetraedern angehörenden O -Atome mußte daher empirisch ermittelt werden. Er wurde zu etwa 1.14 Å gefunden. Da dieser Ionenradius einer Molrefraktion von 3.07 entspricht, so muß die Molrefraktion der im reinen P_2O_5 -Glas nur einem PO_4 -Tetraeder angehörenden O -Atome 4.65 betragen, woraus für diese O -Atome ein Ionenradius von 1.25 Å folgt. Da die mittlere Molrefraktion aller O -Atome der P_2O_5 - PbO -Gläser bis 75 Mol-% PbO , also bis zu der Zusammensetzung $Pb_3(PO_4)_2$, konstant ist, darf angenommen werden, daß auch der Radius der O -Atome dieser Gläser unabhängig von der Zusammensetzung des Glases ist. Wir berechnen nunmehr mit den in

Tabelle 11 angegebenen Radien der Pb^{2+} - und O -Atome mit Gleichung (6) die Molvolumina der Bleiphosphatgläser zwischen 0 und 75 Mol-% PbO .

Tabelle 11.

	Pb^{2+}	O^P
Ionenradius in Å	1·36	1·14
(Ionenradius) ³ in Å ³ . . .	2·518	1·481

In Tabelle 12 sind die berechneten Molvolumina den gemessenen gegenübergestellt. Darüber hinaus wurden nach Gleichung (6) auch die Volumina der extrembasischen Gläser zwischen 75 und 100 Mol-% PbO berechnet. Hierbei mußten außer den in Gleichung (6) angeführten Atomarten Pb^{2+} und O^P noch die in diesen extrembasischen Gläsern hinzukommenden O^{Pb} -Atome, die in erster Sphäre mit den P -Atomen überhaupt nicht in Verbindung stehen, berücksichtigt werden. Der Radius dieser O^{Pb} -Atome wurde mit Gleichung (3) aus ihrer Molrefraktion berechnet. Letztere ergibt sich aus der Beziehung (vgl. I. Mitt.):

$$(MR)_{O^{Pb}} = x_{P_2O_5} \cdot 3\cdot70 + x_{PbO} \cdot 7\cdot37.$$

Tabelle 12. Das System P_2O_5 — PbO im glasigen Zustand.

Mol-% PbO	MV		MR ber.	n_D		Δn
	gef.	ber.		gef.	ber.	
0·0	63·0 korr.	63·0	18·65	1·503	1·503	—
7·6	≅60·2	59·5	18·20	1·521	1·523	+0·002
18·8	54·55	54·1	17·55	1·557	1·561	+0·004
30·3	49·20	48·8	16·89	1·604	1·609	+0·005
35·4	46·35	46·5	16·58	1·633	1·632	—0·001
40·0	44·27	44·4	16·33	1·659	1·658	—0·001
47·2	41·04	41·2	15·91	1·703	1·700	—0·003
55·2	37·15	37·6	15·44	1·768	1·757	—0·012
60·5	34·92	35·4	15·12	1·812	1·801	—0·011
61·6	34·46	34·7	15·06	1·826	1·817	—0·009
68·0	—	32·1	—	—	—	—
75·0	29·04 krist.	29·2	14·28	—	1·969	—
80·0	—	28·4	13·99	—	2·040	—
90·0	—	26·6	—	—	—	—
100·0	(26·0)	24·5	(16·5)	(2·49)	—	—

Die Konstante 3·70 ist die mittlere Molrefraktion der O -Atome im reinen P_2O_5 -Glas, die Konstante 7·37 die subtraktiv ermittelte Molrefraktion der O -Atome im reinen PbO -Glas. Die für 80, 90 und 100 Mol-% PbO berechneten Molvolumina sind ebenfalls in Tabelle 12 angegeben. In Fig. 5 ist die gesamte berechnete Kurve der Mol-

volumina der Bleiphosphatgläser dargestellt (ausgezogene Kurve). Die bis 61 Mol-% PbO gemessenen Volumenwerte liegen praktisch auf der berechneten Kurve, die erst oberhalb etwa 60 Mol-% PbO einen zur x -Achse schwach gekrümmten Verlauf hat. Mit der von F. ZAMBONINI und A. FERRARI¹⁾ gefundenen Dichte ($D_r = 6,99$) wurde auch das Molvolumen von kristallisiertem $Pb_3(PO_4)_2$ berechnet. Dieser Wert ist in Fig. 5 mit dargestellt (Kreuz) und liegt nur sehr wenig unterhalb der berechneten Kurve. Diese Differenz zwischen dem Molvolumen der kristallisierten Verbindung und seinem Glas

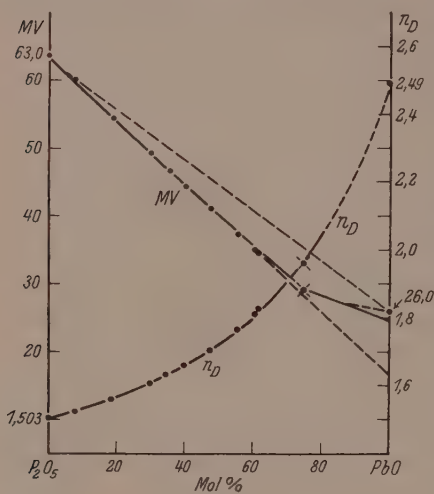


Fig. 5.

entspricht der üblichen Erfahrung. Vom Volumenwert bei 75 Mol-% PbO müßte die Volumenkurve eigentlich, und zwar vermutlich schwach gekrümmt, in den Volumenwert des reinen glasigen PbO (26,0) einmünden. Die Berechnung nach Gleichung (6) ergibt dagegen zwischen 75 und 100 Mol-% PbO eine abfallende Gerade, die beim reinen PbO mit dem Volumenwert 24,5 endet. Daß zwischen etwa 90 und 100 Mol-% PbO die eigentlich nur für saurere Phosphatgläser abgeleitete Volumengleichung (6),

die außerdem nur eine Näherungsbeziehung darstellen kann, versagen muß, ist leicht einzusehen. Denn in diesem extrembasischen Gebiet erfolgt allmählich der Übergang zur Struktur von reinem PbO , für welche Gleichung (6) ihre Gültigkeit verliert. Es ist vielmehr überraschend, daß die Gleichung (6) für das gesamte Konzentrationsgebiet von 0 bis etwa 90 Mol-% PbO so ausgezeichnet die tatsächliche Volumenkurve der Bleiphosphatgläser wiedergibt. In dieser Hinsicht zeigt das System P_2O_5 — PbO offenbar wesentlich einfachere Verhältnisse als die vorher behandelten Silicatsysteme, bei denen nur im extrem-sauren Gebiet Übereinstimmung zwischen der berechneten und gefundenen Volumenkurve erzielt werden konnte.

¹⁾ F. ZAMBONINI und A. FERRARI, Strukturbericht 1913 bis 1928, S. 299.

Im System $P_2O_5 - PbO$ kann mit den in der I. Mitteilung theoretisch berechneten Molrefraktionen und den hier berechneten Molvolumina auch die Lichtbrechung n_D der Gläser auf Grund der bekannten LORENZ-LORENTZschen Beziehung

$$(MR) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot MV$$

berechnet werden. In Tabelle 12 sind in der letzten Spalte die berechneten Werte der Lichtbrechung dieser Gläser enthalten. In Fig. 5 ist die berechnete Kurve der Lichtbrechung mit den gemessenen Werten dargestellt. Die größte Abweichung (bei 55.2 Mol-% PbO) zwischen Beobachtung und Berechnung beträgt hierbei nur 0.68%, der gefundenen Lichtbrechung; bei den übrigen Glasmischungen ist die Abweichung größtenteils bedeutend geringer, so daß die Gesamtabweichungen in diesem System zum größeren Teil wohl praktisch innerhalb der Meßfehler liegen dürften.

Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung ist bei den Gläsern des Systems $P_2O_5 - PbO$ im gesamten Bereich der Messungen (bis etwa 61 Mol-% PbO) sowohl für die Molrefraktion und Molvolumina, als auch für die Lichtbrechung nahezu vollständig, wie aus den diesbezüglichen ausgezogenen Kurven und den eingetragenen Meßwerten in Fig. 2 bzw. Fig. 5 zu erkennen ist. Hierbei ist zu bedenken, daß erstens auch die Messungen mit einer gewissen Fehlergröße behaftet sind, und daß zweitens zur Berechnung dieser physikalischen Eigenschaften der Bleiphosphatgläser nur physikalische Konstanten des reinen P_2O_5 -Glasses und des reinen PbO -Glasses bzw. der diese Gläser aufbauenden Atomarten benutzt wurden. Zur Berechnung der Molrefraktion der Gläser des gesamten Systems waren nur die Molrefraktion der P^{5+} - und O^{2-} -Atome im reinen P_2O_5 -Glas und der Pb^{2+} - und O^{2-} -Atome im reinen PbO -Glas erforderlich. Für die Berechnung der Molvolumina wurden nur die Ionenradien der Pb^{2+} -Atome, der in Frage kommenden O -Atome im reinen P_2O_5 -Glas, sowie der O -Atome im reinen PbO -Glas benötigt. Der mit der Zusammensetzung sich ändernde Ionenradius der O^{Pb} -Atome in den extrembasischen Gläsern wurde aus ihrer Molrefraktion ermittelt, die wiederum aus obigen Refraktionsinkrementen der O -Atome in den beiden reinen Komponenten erhalten wurde. Die auf diese Weise berechneten Molrefraktionen und Molvolumina ergaben ihrerseits nach LORENZ-LORENTZ die Lichtbrechung der Bleiphosphatgläser.

Somit haben wir im System $P_2O_5 - PbO$ Gläser kennengelernt, deren zwei wichtige physikalische Eigenschaften: die Volumina bzw. Dichten und die Lichtbrechung, sowie die sich hieraus ergebende Molrefraktion für jede beliebige Zusammensetzung (die Volumina und die Lichtbrechung nur bis etwa 90 Mol-% PbO) allein aus der Größe und den Refraktionsinkrementen der die beiden reinen Komponenten aufbauenden Atomarten und des reinen P_2O_5 -Glases sowie aus der Struktur der Gläser berechnet werden können.

Auf eine Berechnung der Volumina der $B_2O_3 - PbO$ -Gläser wird verzichtet, weil hier die vermutlich im sauren Gebiet, ähnlich wie im System $B_2O_3 - Na_2O$, zur Dreiecksanordnung von drei O -Atomen hinzukommende tetraedrische Anordnung von vier O -Atomen um Bor die Gesamtverhältnisse sehr unübersichtlich macht.

Zum Schluß seien die Volumenkurven der Gläser der Systeme $SiO_2 - PbO$ und $P_2O_5 - PbO$ noch unter einem anderen Gesichtspunkt miteinander verglichen. In Fig. 6 sind für diese Gläser die Quotienten aus dem gefundenen Molvolumen und dem bei Additivität der Molvolumina der reinen oxydischen Komponenten sich berechnenden Gesamtvolumina, also $MV_{\text{gef.}} : MV_{\text{addit.}}$, graphisch dargestellt. Im System $P_2O_5 - PbO$ sind hierbei die bei 68,75 und 80 Mol-% PbO theoretisch berechneten Volumenwerte mitbenutzt worden (in Fig. 6 Kreuze). Im System $SiO_2 - PbO$ erhalten wir hierbei ein sehr flaches Minimum im Konzentrationsbereich von etwa 60 Mol-% PbO , beim System $P_2O_5 - PbO$ ein mehr oder weniger scharfes Minimum bei etwa 75 Mol-% PbO . Beim Minimum wird die größte prozentuale Differenz zwischen dem additiv berechneten und dem beobachteten Molvolumen gefunden. Dies besagt, daß bis zu diesen Konzentrationsbereichen beim Ersatz von einem SiO_2 bzw. einem P_2O_5 durch ein PbO die Raumerfüllung immer weiter abnimmt, bei höherem PbO -Zusatz dagegen wieder zunimmt. Es ist anzunehmen, daß diese prozentuale Volumenabnahme nur so lange erfolgen kann, als noch wenigstens ein teilweiser direkter Zusammenhang der SiO_4 -Tetraeder untereinander innerhalb des $Si-O$ -Gerüsts vorhanden ist. Sobald sich soviel freie $(Si_mO_n)_x$ -Inseln gebildet haben, daß dieser Zusammenhang aufhört, muß eine weitere Zugabe von PbO wieder eine deutliche Annäherung der gefundenen Volumenwerte an die additiv berechneten Volumina bewirken. In Fig. 6 sind für die beiden Systeme die bei den verschiedenen Konzentrationen bei vollständigem Gleichgewicht sich bildenden kleinstmöglichen SiO_4 - bzw. PO_4 -Kom-

plexe mit dargestellt. Bei 50 Mol-% PbO ist es in beiden Systemen der ringförmige Komplex aus drei Sauerstofftetraedern. Die Gruppe Si_2O_7 bzw. P_2O_7 , das Doppeltetraeder, bildet sich bei 60 bzw. 66,7 Mol-% PbO . Das Orthoverhältnis mit den isolierten Sauerstofftetraedern, die nur von den eingelagerten basischen Kationen zusammengehalten werden, wird im System SiO_2-PbO bei 66,7, im System P_2O_5-PbO erst bei 75 Mol-% PbO erreicht. Man erkennt aus Fig. 6 deutlich, daß im System SiO_2-PbO der Zusammenhalt des $S-O$ -Gerüsts der Gläser offenbar etwa im Bereich der isolierten Si_2O_7 -Gruppen, bei den P_2O_5-PbO -Gläsern dagegen anscheinend erst bei der Bildung der letzten isolierten PO_4 -Gruppen verloren geht.

Den in der I. und in der vorliegenden II. Mitteilung vom Verfasser durchgeführten Berechnungen der Molrefraktionen und der Molvolumina von Gläsern lag stets die Struktur der Gläser zugrunde, wie sie sich aus der Theorie von ZACHARIASEN und WARREN ergibt. Die zur Vereinfachung der Rechnung gemachten Annahmen, wie z. B. die Konstanz der Refraktionsinkremente oder der Radien der Kationen u. a. m. werden vielleicht nicht immer exakt erfüllt sein. Eine Abhängigkeit von der Art der benachbarten Atome, also von der Gesamtzusammensetzung, wird besonders dann zu erwarten sein, wenn es sich um relativ leicht polarisierbare bzw. deformierbare Kationen handelt. Wie aus den bisher behandelten Systemen zu entnehmen ist, können die Molrefraktionen und in gewissen Konzentrationsbereichen auch die Molvolumina zahlreicher Glassysteme trotz der vorgenommenen vereinfachenden Annahmen in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung theoretisch berechnet werden.

In der nächsten Mitteilung sollen verschiedene binäre Glassysteme behandelt werden, bei denen sich bei den Molvolumina keine deutlichen Packungseffekte bemerkbar machen.

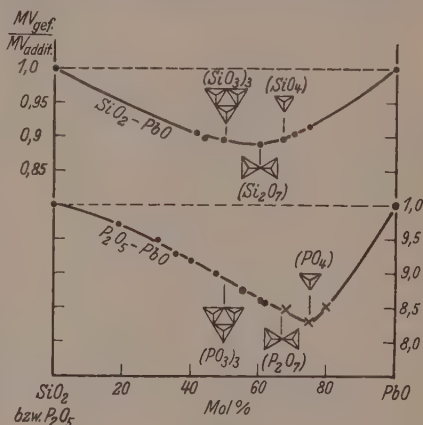


Fig. 6.

Die vom Verfasser in diesen beiden Mitteilungen für Gläser angestellten Überlegungen und abgeleiteten Beziehungen lassen sich im Prinzip auch auf kristallisierte Verbindungen übertragen, wie dies bereits hier im Abschnitt C für spezielle Betrachtungen bei Silicaten mit Erfolg geschehen ist.

Zusammenfassung.

Es wird eine Anzahl von Glassystemen besprochen, bei denen sich die Molrefraktionen mit ausschließlich konstanten Refraktionsinkrementen der beteiligten Atomarten berechnen lassen. Diese Ausnahmen können auf Grund der besonderen Struktur oder besonderer Polarisierungseffekte vorausgesagt werden.

Die Molvolumina binärer saurer Silicat- und Phosphatgläser können unter Berücksichtigung ihrer Struktur mit Hilfe des Molvolumens von reinem SiO_2 - bzw. reinem P_2O_5 -Glas und der Ionenradien der am Gesamtvolumen der Gläser teilnehmenden Atomarten berechnet werden. Im System P_2O_5 - PbO ist dies sogar bis etwa 90 Mol-% PbO möglich.

Im System P_2O_5 - PbO konnte mit Hilfe der theoretisch ermittelten Molvolumina und Molrefraktionen auch die Lichtbrechung der bis 61 Mol-% PbO gemessenen Gläser in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnet werden.

Hinsichtlich der Molrefraktion unterscheiden sich die kristallisierten echten Orthosilikate deutlich von den Pseudo-Orthosilikaten, wie Be_2SiO_4 und Zn_2SiO_4 .

An die Herren Mitarbeiter!

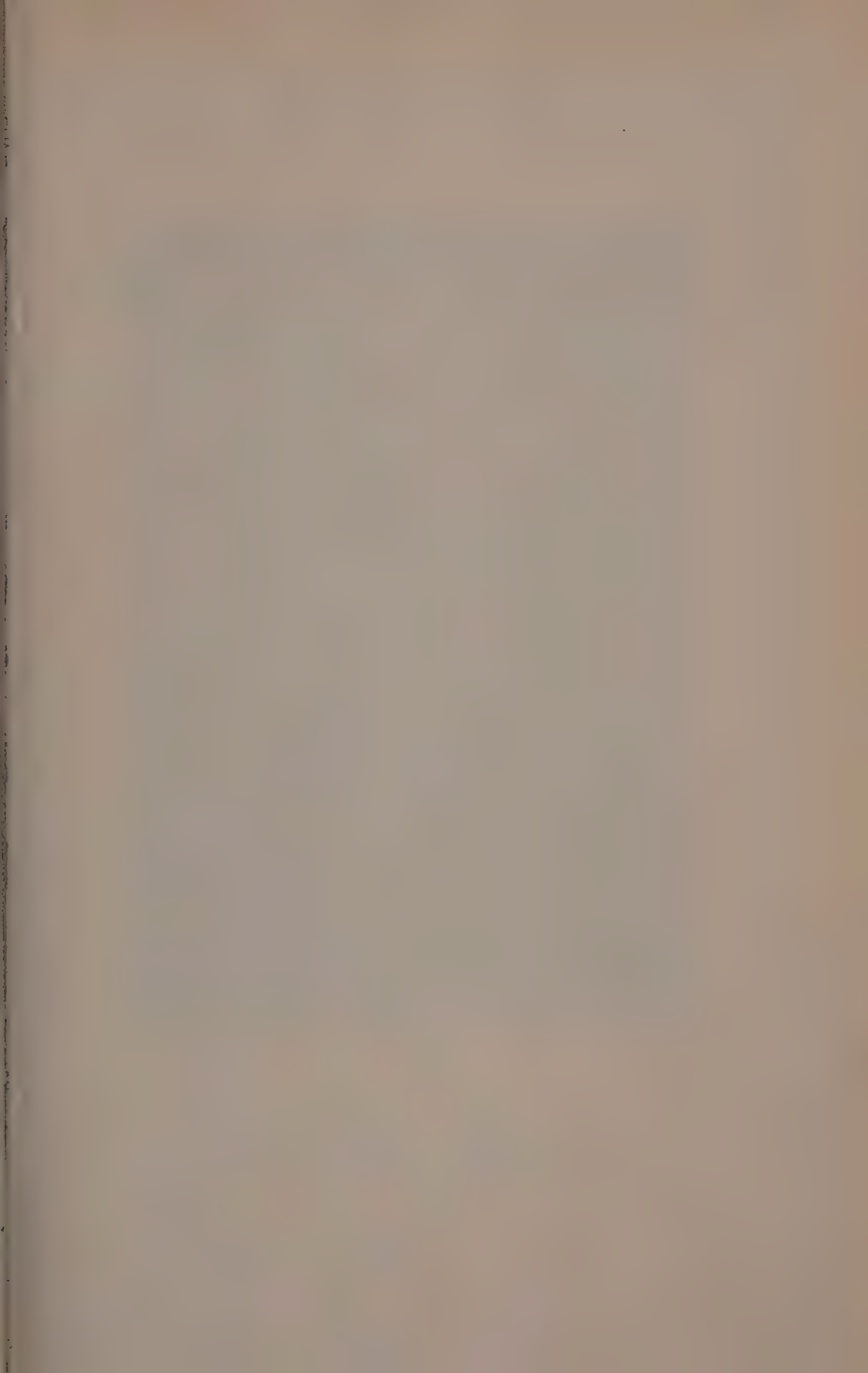
Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

D.-A. I. Vj. 39. 1200.





Fotograf Berndt, Berlin W 35

21. November.

Ihrem Altmeister

WALTER NERNST

huldigt die physikalische Chemie

zum

fünfundsiebzigsten Geburtstage

und zugleich zum

fünfzigjährigen Jubiläum

seiner

Osmotischen Theorie
der galvanischen Stromerzeugung

Zur Thermochemie von Paraffinen und aliphatischen Alkoholen.

Von

H. Constantin Blanck.

(Aus dem Institut für physikal. Chemie und Elektrochemie an der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 2. 4. 39.)

Das Schema der Valenzformeln der organischen Chemie gründet sich bekanntlich auf die Lehre von der Verkettung und der Wertigkeit der Atome. Die Stereochemie, die darüber hinaus das Prinzip der Konstanz des Tetraederwinkels und das Prinzip der freien Drehbarkeit fordert, hat schließlich alle beobachteten Isomeriefälle erklären können. Sollen nun außer über die Frage der Anordnung der Atome und Bindungen in Molekülen weitere Aussagen gemacht werden, so ist zu berücksichtigen, daß die Stereochemie keine bestimmten Annahmen über Art und Ursache des intramolekularen Zusammenhaltes macht. Eine der wichtigsten Größen zur Charakterisierung der Atombindung ist jedoch die Arbeit, die zu ihrer Spaltung erforderlich ist. Da der Thermochemie im allgemeinen Beobachtungen über die Gesamtenergie von Molekülen vorliegen, so ist die Aufgabe der Thermochemie in der Zusammenwirkung mit der Lehre über den Aufbau der Materie und insbesondere über die Struktur der Moleküle zu sehen.

Das besondere Ziel der vorliegenden Untersuchung ist, von einer einheitlichen Auffassung über die Valenz ausgehend, zu einer quantitativen Abgrenzung der Valenzenergien in Molekülen zu gelangen. Wir beschränken uns darauf, vorerst nur eine quantitative Behandlung der homologen Differenz der Verbrennungswärmen der Paraffine und der aliphatischen Alkohole zu geben.

Der ursprüngliche Valenzbegriff (Strichvalenz) ist jedoch für eine exakte theoretische Grundlegung zu scharf oder zu eng gefaßt worden. Wie das Erfahrungsmaterial der Komplexchemie und der Physik der realen Gase gezeigt haben¹⁾, äußern sich die Valenzkräfte in Molekülen, neben chemischer Absättigung durch die Hauptvalenzen, noch in der Betätigung von Restvalenzen (VAN DER WAALSsche Kräfte, Nebenvalenz, zwischenmolekulare Kräfte u. a.), die vor allem im flüssigen und festen Zustande als Kohäsion offen zutage treten. Um derartige Kohäsionseinflüsse auszuschließen, ist, wie wir früher betont haben, für molekularphysikalische Untersuchungen die Verbrennungswärme durch eventuelle Berücksichtigung der Verdampfungs- oder der Sublimationswärme immer auf den dampfförmigen Zustand zu beziehen. Die zu betrachtende Wirkung der

¹⁾ Siehe auch H. C. BLANCK, Kieler Dissertation 1936.

Nebenvalenzkräfte innerhalb von Molekülen äußert sich nun, wie zahlreiche thermochemische Untersuchungen seit J. THOMSEN gezeigt haben, darin, daß für die Spaltung der einzelnen Bindungsarten jeweils kein ganz konstanter Energiebetrag einzusetzen ist, der von der Natur der Verbindung ganz unabhängig ist. Dieses Nichtzutreffen der Postulates der einfachen Additivität der Verbrennungswärmen und damit der nur annähernden Konstanz der GRIMM-FAJANSSchen Spaltarbeiten hat zu dem Schlusse geführt, daß jede Bindung zwischen zwei Atomen nur in erster Annäherung als vom Rest des Moleküls unabhängig zu behandeln ist. So gelingt es nur für isomere Stoffe, wie Äthylalkohol und Dimethyläther, die verschiedene Anzahl gleichartiger Bindungen enthalten, den erheblichen Energieunterschied annähernd genau wiederzugeben. Die von FAJANS wesentlich zur Erklärung der Abnahme des Energieinhalts bei Strukturisomeren eingeführte Kantenbindungshypothese reicht, wie besonders W. HÜCKEL¹⁾ gezeigt hat, nicht aus, um die bei Vorliegen gleicher Zahl gleichartiger Bindungen aber verschiedener Valenzverkettung auftretenden feineren konstitutiven Unterschiede quantitativ zu erfassen. Bemerkenswert erscheint schließlich noch die Tatsache, daß bisher die indirekte Bestimmung von konstitutiven Spaltarbeiten aus den Verbrennungswärmen unzureichend ist, so daß man bei Zugrundelegen derselben zu falschen Beträgen für den Energieunterschied von Isomeren gelangt. Unter dem Eindruck solcher Erfahrungen kennzeichnet SWIETOSLAWSKI den Stand der Thermochemie abschließend: „Die Zeit der theoretischen Untersuchung der konstitutiven Einflüsse ist noch nicht gekommen.“

Die Kenntnis der Restvalenzkräfte ist insbesondere durch die Einführung der polaren Gruppe nach DEBYE, durch den Induktionseffekt (KEESOM) und den sehr wichtigen Dispersionseffekt (LONDON) vertieft worden. STUART²⁾ hat diese Vorstellungen auf die Thermochemie organischer Verbindungen übertragen (innermolekulares Potential). Für Stellungsisomere konnte so eine molekulartheoretische Deutung der Abweichungen der auf den Dampfzustand bezogenen Verbrennungswärmen in Übereinstimmung mit deren Unterschieden

¹⁾ W. HÜCKEL, Spannungstheorie 1927, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 1. Aufl. 2. Bd. S. 204. ²⁾ H. A. STUART, Physik. Z. **32** (1931) 793. Physic. Rev. **38** (1931) 1372. Zusammenfassende Darstellung H. A. STUART, Molekülstruktur 1934. K. L. WOLF und H. G. TRIESCHMANN, Z. ges. Nat. **2** (1936) 1. G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur 1937.

in den Dipolmomenten durchgeführt werden¹⁾. Diese wechselseitige Ergänzung thermochemischer Daten mit den Ergebnissen der Polarisationsmessungen ist von uns auch bei Stereoisomeren angewandt worden²⁾. Eine eingehende molekulartheoretische Diskussion der Verbrennungswärmeabweichungen einfacher Moleküle, wie sie etwa für homologe Reihen (Strukturisomerie, innermolekulare Induktion) auftreten, steht dagegen — trotz vorliegender guter Meßreihen von ROSSINI³⁾ — noch aus.

Gerade für solche einfachen Moleküle, wo man sowohl auf Grund chemischer Erfahrungen wie auf Grund der annähernden Additivität der Verbrennungswärmen von vornherein mit ungefähr gleicher Bindungsfestigkeit formal gleichartiger Bindungen rechnen kann, werden wir die Frage einer quantitativen Behandlung des Energieinhalts von Molekülen aufwerfen.

Die Voraussetzungen für eine energetische Valenzdefinition.

In den neueren Arbeiten, die sich mit der Frage der Valenzenergie (Bindungsenergie) eingehend beschäftigen, wird die Dissoziationsenergie eines Moleküls beim absoluten Nullpunkt als Summe konstanter Therme l_i angesetzt⁴⁾

$$D_a^0 = \sum m_i l_i, \quad (1)$$

während MECKE⁵⁾ und ROSSINI³⁾ noch die Anregungsenergie E_a für die Zurückführung der Atome auf den Normalzustand berücksichtigen

$$D_a^0 + \sum m_a E_a = \sum m_i l_i. \quad (2)$$

Im folgenden kann die Anregungsenergie unberücksichtigt bleiben, solange man es nur mit Bindungen für gleichen Wertigkeitszustand zu tun hat.

Da bisher prinzipiell in Molekülen zwischen Haupt- und Nebenvalenzkräften unterschieden wird und die Bindungsenergie in großen Zügen additive Eigenschaften zeigt, so soll nun auch in der quantitativen Behandlung eine Aufteilung der Valenzenergie in zwei Hauptanteile, einen additiven streng konstanten $\sum m_{i_0} l_{i_0}$ — nur die Hauptvalenz umfassenden — und einen anders additiven $\sum m_j P_j$ — nur der

¹⁾ K. L. WOLF und H. G. TRIESCHMANN, Z. physik. Chem. (B) **27** (1935) 376.
²⁾ H. C. BLANCK und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 139. H. DUNKEN und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **38** (1938) 441. ³⁾ F. D. ROSSINI, Bur. Stand. J. Res. **13** (1934) 21, 189. ⁴⁾ Siehe etwa W. SWIETOSLAWSKI in OSTWALD-DRUCKERS Handbuch VII, S. 113, 1928 und L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3570. ⁵⁾ R. MECKE, Z. Elektrochem. **36** (1930) 584.

Wirkung der Nebenvalenz Rechnung tragenden — Anteil versucht werden. Für diese Summe der Nebenvalenzanteile, die später noch zu differenzieren ist, wird — in Analogie zum Begriff des relativen innermolekularen Potentials bei Isomeren (Unterschiede der Wechselwirkungen) — derjenige des „absoluten innermolekularen Potentials“ eines Moleküls (in Zukunft a. i. P. abgekürzt) oder noch bezeichnender, derjenige der innermolekularen Nebenvalenzenergie eingeführt, so daß angesetzt werden kann:

$$\Sigma m_a E_a + D_a^0 = \Sigma m_{i_0} l_{i_0} + \Sigma m_j P_j. \quad (3)$$

Wir können somit auch sagen: „Die Arbeit zur Trennung eines Substituenten ist durch ein kompliziertes Potentialfeld beschrieben, das auf eine Superposition von Einzelpotentialen zurückzuführen ist.“

Wie geben sich nun die Wechselwirkungen an einzelnen meßbaren Größen zu erkennen und wie kann man versuchen, die beobachteten Effekte zu beschreiben, um die Wechselwirkungen in ganz bestimmter Weise zu lokalisieren, damit sie das gesamte Verhalten der Verbindung erklären können.

A. Das Experimentelle über den konstitutiven Einfluß auf die Verbrennungswärme homologer Alkohole und Paraffine.

Die zwecks Prüfung der Additivität der auf den Dampfzustand bezogenen Verbrennungswärmen entwickelten Methoden laufen alle auf das bisher ungelöste Problem der homologen Differenzen in verschiedenen Reihen organischer Verbindungen hinaus¹⁾. So ist auch nach ROSSINI²⁾ die Prüfung der Additivität im Anschluß an Überlegungen zu Gleichung (2) vorzunehmen. Die Verbrennungswärme $Q_{C_n H_{2n+2}}$ der freien Moleküle einer homologen Reihe mit n C-Atomen ist danach bekanntlich in erster Näherung als lineare Funktion durch Angabe zweier Konstanten A und B darzustellen, wenn ΔQ hierin die Abweichung von der Additivität der Verbrennungswärmen, d. h. berechnete minus beobachtete Verbrennungswärme bedeutet.

$$Q_{C_n H_{2n+2}} = A + nB - \Delta Q. \quad (4)$$

Wie Tabelle 1 und 3, Spalte 3 für die homologen Alkohole ($A = 21.60$ kcal, $B = 157.00 \pm 0.08$ kcal) und Paraffine ($A = 60.40$ kcal, $B = 157.00 \pm 0.08$ kcal) zeigen, findet ROSSINI keine Übereinstimmung

¹⁾ Zusammenfassende Darstellung W. SWIETOSLAWSKI, a. a. O., S. 124.

²⁾ F. D. ROSSINI, a. a. O.

zwischen berechneten und beobachteten Werten. Die Abweichungen ΔQ bei den Alkoholen lassen einen größeren Energieinhalt der Anfangsglieder gegenüber den höheren Homologen erkennen, während bei den Paraffinen gerade der umgekehrte Befund erhalten wird.

Für das Auftreten solcher Abweichungen in den Alkoholen bzw. in den Paraffinen sind nun zwei Deutungen möglich. Entweder äußern sich in den Anfangsgliedern gegenüber den höheren Homologen zusätzliche Abstoßungs- bzw. Anziehungskräfte, oder in den Anfangsgliedern wirken kleinere Anziehungs- bzw. Abstoßungskräfte als in den höheren Homologen. Zum Entscheid zwischen diesen beiden Möglichkeiten werden nun die Abweichungen ΔQ der Gleichung (4) entsprechend der HÜCKELschen Forderung, die Gesetzmäßigkeiten auf den molekularen Bau zurückzuführen, — unter Benutzung von Polarisationsmessungen und ähnlichen Erfahrungen eingehend besprochen.

1. Alkohole.

Polarisationsmessungen zeigen bei manchen Methanderivaten (Chlorid, Aldehyd, Äther, Thioäther), daß tatsächlich Abweichungen vom mittleren Momentwert der homologen Reihe auftreten, die 10 bis 15 % betragen, während bei den übrigen Molekülen geringere Unterschiede festgestellt werden. Nach STUART¹⁾ ergibt sich der Verlauf der elektrischen Momente in den Anfangsgliedern der homologen Reihen unter der Annahme, daß durch die polare Gruppe im Restmolekül ein Zusatzmoment induziert wird, wobei mit berücksichtigt wird, daß infolge der freien Drehbarkeit einerseits, infolge der elektrischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte andererseits, bestimmte Orientierungen im Molekül bevorzugt werden. Die Stärke dieser innermolekularen Induktion hängt dabei von der Entfernung der substituierten polaren Gruppe von den zu induzierenden Molekülteilen ab. Der Gesamteffekt strebt mit zunehmender Anzahl der C-Atome einem Grenzwert zu.

Für die homologen Alkohole liegen nun sowohl Polarisations-, Mischungs- wie auch Verbrennungswärmen vor. Die Dipolmomente der homologen Alkohole lassen nun eine derartige Beeinflussung (innermolekulare Induktion) nicht mit genügender Deutlichkeit er-

¹⁾ H. A. STUART, Physik. Z. **31** (1930) 80. Zusammenfassende Darstellung O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6, 1. H. A. STUART, Molekülstruktur 1934 und G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur 1937.

kennen. Ein solcher Effekt äußert sich jedoch stark in der Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation und in der Lösungswärme der Alkohole in Hexan bzw. in Benzol. Für die Diskussion der Verbrennungswärmen erscheint nun der Vergleich mit den Lösungs- bzw. Mischungswärmen besonders geeignet.

Die Mischungswärme für Alkohol in Hexan ${}_0Q_{A,H}$ und für Alkohol in Benzol ${}_0Q_{A,B}$ für große Verdünnungen setzt sich aus drei noch näher zu benennenden Beträgen zusammen:

$${}_0Q_{A,H} = -D_{A,A} - D_{H,H} + D_{A,H}.$$

Die Mischungswärme der Alkohole in Hexan ${}_0Q_{A,H}$ ist negativ und etwa von der gleichen Größenordnung wie die Verdampfungswärme, wenn man auf kleine Konzentrationen extrapoliert. WOLF und Mitarbeiter¹⁾ geben die Deutung, daß die gesamte Mischungswärme fast ausschließlich zur Entassoziaton der Alkohole $D_{A,A}$ verbraucht wird, während die Solvatationswärme der Dipolmoleküle im Lösungsmittel $D_{A,H}$ und die Entassoziationsarbeit des Lösungsmittels $D_{H,H}$ praktisch nicht ins Gewicht fallen. In Benzol als Lösungsmittel sind die auf unendliche Verdünnung bezogenen Mischungswärmen für die Alkohole ${}_0Q_{A,B}$ zwar immer noch negativ, liegen aber um etwa 1 bis 3 kcal/Mol höher als in Hexan. Das besagt, daß hier die Solvatationsenergie $D_{A,B}$, der zufolge Wärme frei wird — entsprechend der großen Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle —, bereits beträchtlich ist. Aus der Tatsache, daß die Folge der Mischungswärmen ${}_0Q_{A,H}$ und ${}_0Q_{A,B}$ innerhalb homologer Reihen (Methanol, Äthanol usw.) von Hexanlösung zu Benzollösung sich umkehrt, geht hervor, wie stark die sterischen Einflüsse gerade in der Solvation $D_{A,H}$ und $D_{A,B}$ (Induktionseffekt) zur Geltung kommen. Demnach stellt — für das zwischenmolekulare Verhalten — die Differenz ${}_0Q_{A,H} - {}_0Q_{A,B}$, deren Betrag in der Reihe der homologen Alkohole mit zunehmender Länge und Verzweigung der Kohlenwasserstoffe abnimmt (Tabelle 1 und 2, Spalte 3), ein Maß für die sterische Abschirmung der OH-Gruppe dar. Besonders stark äußert sich ein derartiger Solvationseinfluß bei Strukturisomeren, so daß bei Kettenverzweigung in α -Stellung zur polaren Gruppe (tert. Butanol) eine besonders kleine Entassoziationsarbeit der beiden OH-Gruppen beobachtet wird (Tabelle 2, Spalte 2, 3 und 4).

¹⁾ K. L. WOLF, H. PAHLKE und K. WEHAGE, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 1.
K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 237.

Tabelle 1.

	Verbrennungs- wärme der freien Moleküle	$\Delta Q_{\text{ber.-beob.}}$ nach Gl. (4)	${}_0Q_{A, H} - {}_0Q_{A, B}$
Methanol	182.58 ± 0.05	-3.98 ± 0.05	$-(2.4)$
Äthanol	336.78 ± 0.10	-1.18 ± 0.10	-2.00
<i>n</i> -Propanol	493.20 ± 0.28	-0.60 ± 0.28	-1.80
<i>n</i> -Butanol	649.90 ± 0.40	-0.30 ± 0.40	-1.60
<i>n</i> -Pentanol	806.75 ± 0.53	-0.15 ± 0.53	—
<i>n</i> -Hexanol	963.60 ± 0.66	-0.00 ± 0.66	-1.20
<i>n</i> -Heptanol	1120.60 ± 0.78	-0.00 ± 0.78	—

Tabelle 2.

	Verbrennungs- wärme der freien Moleküle ¹⁾	$\Delta Q_{\text{ber.-beob.}}$ nach Gl. (4)	${}_0Q_{A, H} - {}_0Q_{A, B}$	λ_i
<i>n</i> -Propanol	492.1	+0.5	-1.80	10.9
<i>i</i> -Propanol	485.8	+6.8	-1.70	10.3
<i>n</i> -Butanol	651.8	-2.2	-1.60	12.4
tert. Butanol	640.8	+8.8	-1.25	10.5

In dem Maße nun, wie die sterische Abschirmung zunimmt, beobachten wir gleichfalls eine Abnahme der Verbrennungswärme, d. h. kleineren Energieinhalt. Auf Grund des thermochemischen Materials zeigt sich also, daß sterische Abschirmung innermolekulare Absättigung der Restvalenzen (Solvatation der *OH*-Gruppe) bedingt. Diese Abnahme der zwischenmolekularen Kräfte bei Kettenverzweigung in der Nähe der polaren Gruppe ist ebenso an der Größe der Verdampfungswärmen aufzuzeigen gewesen (Tabelle 2, Spalte 5). Ebenso konnte für die Weinsäuredimethylester²⁾ der thermochemische Nachweis geliefert werden, daß einer solchen Abnahme der zwischenmolekularen Solvatation eine Zunahme der innermolekularen entspricht, wie dies aus dem Streben nach maximaler Valenzabsättigung zu erwarten ist³⁾.

¹⁾ Nach ZUBOW, korr. SWIETOSLAWSKI, J. Amer. chem. Soc. **51** (1920) 1149.

²⁾ H. C. BLANCK und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 139. H. DUNKEN und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **38** (1938) 441.

³⁾ Sekundär wird der thermische Wert der sterischen Abschirmung noch durch die Stärke der zwischenmolekularen Kraftwirkungen beeinflusst, wie dies aus den benutzten Lösungswärmen der Alkohole und den Daten für die isomeren Weinsäuredimethylester hervorgeht. Für die aktive Form mit dem kleineren Dipolmoment ist die innermolekulare Solvatation um 1.4 ± 0.7 kcal/Mol größer wie für die Mesoform, während sich für

Somit erscheint es statthaft, nun auch die Abweichungen ΔQ von der Additivität nach Gleichung (4) ($A = 21.60$ kcal und $B = 157.00 \pm 0.08$ kcal) für die verschiedenen homologen Alkohole mit der Differenz der Mischungswärmen für unendliche Verdünnung ${}_0Q_{A,H} - {}_0Q_{A,H'}$, die wie ausgeführt ein Maß für die Stärke der zwischenmolekularen Solvation darstellt, in Beziehung zu setzen. Wir finden die bei den Isomeren gefundene Deutung bestätigt, daß die wachsenden Werte von ΔQ auch für die homologen Alkohole bei Abnahme der zwischenmolekularen Solvation durch eine Zunahme der „innermolekularen Solvation“ der OH-Gruppe (d. h. relativ geringerer Energieinhalt) mit wachsender Kettenlänge bis $n=5$ zurückzuführen sind, bis schließlich ein konstanter Wert erreicht wird. Damit läßt sich die an den Dipolmomenten abgeleitete Vorstellung einer innermolekularen Induktion bei Vorliegen genauer Verbrennungswärmen eingehend verfolgen und durch quantitative Angaben über die Stärke der „innermolekularen Solvation“ ergänzen¹⁾. Gleichfalls ist damit auch die Entscheidung zugunsten der in diesem Abschnitt einleitend aufgeführten zweiten Deutungsmöglichkeit der Abweichungen von der Additivität der Verbrennungswärmen gefallen. Eine wirkliche Entscheidung und eine Bestimmung des absoluten innermolekularen Potentials der Alkohole zwecks Ermittlung des Gesamtbetrages der innermolekularen Solvation kann jedoch mit Aussicht auf Erfolg erst bei Kenntnis des absoluten innermolekularen Potentials der Paraffine vorgenommen werden.

2. Paraffine.

Für die homologe Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe sind nun keine Polarisationsdaten zu beschaffen — eine Methode zur Bestimmung von Quadropolmomenten ist bisher experimentell nicht entwickelt worden²⁾ — so daß in Analogie zu den Alkoholen nur aus den Abweichungen von der Additivität der Verbrennungswärmen der

die aktive Form die Sublimationswärme um 1.9 ± 0.5 kcal/Mol, die Solvationswärme in Alkohol um 0.7 ± 0.5 kcal/Mol und die Hydratation der dampfförmigen Moleküle um 1.0 ± 0.5 kcal/Mol kleiner wie für die Mesoform erweist.

¹⁾ R. RAMSAUER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 139 kommt auf Grund von RöntgenstreuKurven zur Annahme von zusätzlichen Anziehungskräften zwischen OH- und CH₃-Gruppe, d. h. nicht nur „Hauptvalenz“ sondern auch Kräfte, die zwischen OH- und CH₃-Gruppe eine „Verschmierung der Elektronenhüllen“ zur Folge haben. ²⁾ O. FUCHS, Z. ges. Nat. **1** (1935) 69. Siehe dort über die experimentelle Bestimmung von Quadropolmomenten.

freien Moleküle die Behandlung der innermolekularen Wechselwirkungen der *C—H*-Bindungen möglich ist.

Tabelle 3.

	Verbrennungswärme der freien Moleküle	$\Delta Q_{\text{ber.-beob.}}$ nach Gl. (4)
Methan	212.79 ± 0.07	+ 4.61
Äthan	372.81 ± 0.11	1.59
<i>n</i> -Propan	530.57 ± 0.12	0.83
<i>n</i> -Butan	687.94 ± 0.15	0.46
<i>i</i> -Butan	686.31 ± 0.13	2.09
<i>n</i> -Pentan	845.27 ± 0.21	0.13
<i>i</i> -Pentan ¹⁾	843.24 ± 0.36	2.16
Tetramethylmethan	840.4 ± 1.0	5.0
<i>n</i> -Hexan	1002.40 ± 0.48	0.00
<i>n</i> -Heptan	1159.40 ± 0.56	0.00
<i>n</i> -Octan	1316.40 ± 0.64	0.00
<i>n</i> -Nonan	1473.40 ± 0.72	0.00
<i>n</i> -Decan	1630.40 ± 0.80	0.00
<i>n</i> -Undecan	1787.40 ± 0.88	0.00
<i>n</i> -Dedecan	1944.40 ± 0.96	0.00
<i>n</i> -Pentadecan	2415.4 ± 1.2	0.00

Es zeigen sich nun wie bei den Alkoholen auch für die Paraffine Abweichungen von der Additivität ($A = 60.40$ kcal und $B = 157.00 \pm 0.08$ kcal in Gleichung (4), Tabelle 3), die im Gegensatz zu denen bei Dipolmomenten, hier nur maximal 2% ausmachen und sich trotzdem infolge der größeren Meßgenauigkeit bis zum fünften Glied der homologen Reihe feststellen lassen. So ist bei Kettenverzweigung die bekannte Abnahme des Energieinhalts (Pentan—iso-Pentan durch W. A. ROTH 1921 bis 1936²⁾) — da in den Paraffinen nur gleich polare Gruppen vorliegen — bei Zugrundelegung der zweiten Deutung nur auf eine Verminderung der Abstoßungswirkungen zurückzuführen. Es ist nun entsprechend wie bei den schon genannten Weinsäureestern und bei der sterischen Abschirmung zu erwarten, daß sich eine solche Abnahme des Energieinhalts zugleich in geringerer zwischenmolekularer Wechselwirkungsenergie (Verdampfungs-, Lösungs-

¹⁾ Nach W. A. ROTH und H. PAHLKE, Z. angew. Chem. **49** (1936) 618 bei 20° C gemessen. ²⁾ Zitiert bei W. HÜCKEL, Lehrbuch der organischen Chemie 1934. 2. Aufl. 1. Bd. S. 59 und W. A. ROTH und H. PAHLKE, Z. angew. Chem. **49** (1936) 618.

wärme u. a.) äußert, wie dies etwa durch die von YOUNG¹⁾ bestimmten Verdampfungswärmen von Pentan 6'19 kcal/Mol und iso-Pentan 5'87 kcal/Mol bestätigt wird.

B.

1. Über die Berechnung innermolekularer Wechselwirkungen.

Die Abweichung von der homologen Differenz konnten wir im vorvorigen Abschnitt unter der Annahme von innermolekularen Anziehungs- und Abstoßungspotentialen bzw. Kräften verständlich machen. Es gelang jedoch bisher nicht, für diese Abweichungen eine quantitative Beziehung herauszufinden, die eine Berechnung der homologen Differenz für niedere Homologe und Isomere ermöglichte und es etwa gestattet, die Abweichung der homologen Differenz bei Substitution in Seitenstellung anzugeben.

Hier gilt es vor allem erst über eine grundsätzliche Frage zu entscheiden, ob die Valenzen im Molekül durch Substitution eine wirkliche Beeinflussung erfahren oder ob dieselben nur scheinbar durch zusätzliche Kraftwirkungen entfernter Atome eine Änderung erleiden. Wir werden hier vorerst nur die Brauchbarkeit der zweiten Möglichkeit untersuchen. Hieraus ergeben sich an unsern Ansatz bestimmte Anforderungen:

1. Die Valenzenergie muß in einen Haupt- und in einen Nebenvalenzbetrag aufteilbar sein,

2. soll sich der Hauptvalenzanteil streng additiv aus konstanten Thermen für die verschiedenen Bindungen zusammensetzen;

3. sind Absolutbeträge der Nebenvalenzenergie als Maß der gesamten innerhalb eines Moleküls stattfindenden Wechselwirkungen anzustreben und

4. soll eine Aufteilung der Nebenvalenzenergiebeträge in verschiedene Anteile möglich sein.

Es ergibt sich somit, daß für atomare Bildungswärmen die schon früher aus der energetischen Valenzdefinition abgeleitete Gleichung (3) diesen Anforderungen für Paraffine entspricht bzw.

$$\Sigma m_a E_a + D_a = (n-1)y_0 + (2n+2)x_0 + \Sigma m_j P_j, \quad (3a)$$

worin formal für x_0 die konstante Spaltarbeit der C—H-Hauptvalenz und für y_0 diejenige der C—C-Hauptvalenz gesetzt wird, ohne vorerst nach dem Absolutbetrag derselben zu fragen, während für $\Sigma m_j P_j$ die gesamte Nebenvalenz gesetzt ist, für die wir später den Ansatz

¹⁾ Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN-R-S.

vornehmen werden. Da — wie leicht ersichtlich — in die Berechnung der atomaren Bildungswärmen die für thermochemische Daten relativ großen Unsicherheiten in der Bestimmung der optischen Spaltarbeiten eingehen, so ist auch hier die Forderung aufzustellen, den Wert des absoluten innermolekularen Potentials ($\Sigma m_j P_j$) als Maß der Gesamtwirkung konstitutiv bedingter innermolekularer Wechselwirkungen, von vornherein frei von allen geschilderten Fehlerquellen aus den beobachteten Verbrennungswärmen zu ermitteln. Da nun bekanntlich, wie eine einfache thermochemische Rechnung zeigt, ein Meßfehler in die Bildungswärme mit gleichem aber entgegengesetztem Vorzeichen eingeht, trifft dies auch für jeden anderen zu ermittelnden Teilbetrag zu. Damit ist — entsprechend der aufgestellten Forderung — die Kenntnis der Bildungswärmen für unseren speziellen Zweck von sekundärer Bedeutung, wenn nur das absolute innermolekulare Potential $\Sigma m_j P_j$ in dem Gleichung (3) entsprechenden Ansatz für die Verbrennungswärme berücksichtigt wird. Dieser Übergang von der Bildungswärme D_n zu den Verbrennungswärmen $Q_{C_n H_{2n+2}}$, die später für die Bildung der homologen Differenz benötigt werden, ergibt sich zu

$$Q_{C_n H_{2n+2}} = 4nz + (2n+2)u - D_{C_n H_{2n+2}},$$

wenn mit $4z$ und $2u$ die Bildungswärme der Moleküle CO_2 und H_2O aus den einzelnen elektrisch neutralen Atomen bezeichnet wird. Unter Berücksichtigung von Gleichung (3a) ist

$$Q_{C_n H_{2n+2}} = 4nz + (2n+2)u - (n-1)y_0 - (2n+2)x_0 - \Sigma m_j P_j.$$

In dieser Gleichung fassen wir alle Glieder mit n sowie ohne n zusammen und substituieren $B_0 = 4z + 2u - 2x_0 - y_0$ und $A_0 = 2u + y_0 - 2x_0$ und erhalten

$$Q_{C_n H_{2n+2}} = nB_0 + A_0 - \Sigma m_j P_j. \quad (5)$$

Für die innermolekulare Wechselwirkung setzen wir vereinfachend an, daß nur von polaren Gruppen bzw. Bindungen Kraftwirkungen ausgehen, ohne jedoch hiermit für diese Vernachlässigung bestimmte Annahmen über Art und Abstand der Wechselwirkungen zu machen. Wir bezeichnen nun mit α_1 die Wechselwirkung zwischen zwei H -Atomen am gleichen C -Atom, diejenige zwischen H -Atomen an benachbarten C -Atomen mit α_2 , diejenige zwischen H -Atomen an überbenachbarten mit α_3 usw. Wir erhalten so bei den Paraffinen z. B. Methan je $C-H$ $3\alpha_1/2$ mit seinen Nachbarbindungen, also insgesamt $4 \cdot 3\alpha_1/2$ und entsprechend für

seine Homologen. Bei Nichtberücksichtigung des Verschwindens von $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$ haben wir für die normalen homologen Paraffine:

$$\begin{aligned} \text{für } n=1 \quad \Sigma m_j P_j &= 6\alpha_1 \\ n=2 \quad \Sigma m_j P_j &= 6\alpha_1 + 9\alpha_2 \\ n=3 \quad \Sigma m_j P_j &= 7\alpha_1 + 12\alpha_2 + 9\alpha_3 \\ n=4 \quad \Sigma m_j P_j &= 8\alpha_1 + 16\alpha_2 + 12\alpha_3 + 9\alpha_4 \\ n=5 \quad \Sigma m_j P_j &= 9\alpha_1 + 20\alpha_2 + 16\alpha_3 + 12\alpha_4 + 9\alpha_5 \\ n=6 \quad \Sigma m_j P_j &= 10\alpha_1 + 24\alpha_2 + 20\alpha_3 + 16\alpha_4 + 12\alpha_5 + 9\alpha_6 \\ n=7 \quad \Sigma m_j P_j &= 11\alpha_1 + 28\alpha_2 + 24\alpha_3 + 20\alpha_4 + 16\alpha_5 + 12\alpha_6. \end{aligned}$$

Für höheres $n \quad \Sigma m_j P_j = (4+n)\alpha_1 + 4n\alpha_2 + 4(n-1)\alpha_3 + 4(n-2)\alpha_4 + 4(n-3)\alpha_5 + 4(n-4)\alpha_6$

$$\begin{aligned} n=4 \text{ iso} \quad \Sigma m_j P_j &= 9\alpha_1 + 9\alpha_2 + 27\alpha_3 \\ n=5 \text{ iso} \quad \Sigma m_j P_j &= 10\alpha_1 + 14\alpha_2 + 24\alpha_3 + 18\alpha_4 \\ n=5 \text{ tetra} \quad \Sigma m_j P_j &= 12\alpha_1 \quad - \quad + 54\alpha_3. \end{aligned}$$

Setzen wir diese Werte von $\Sigma m_j P_j$ für höheres n in Gleichung (5) ein, so gilt für höheres Homologe

$$Q_{C_n H_{2n+2}} = A_0 + nB_0 - n\alpha_1 - 4n\alpha_2 - 4n\alpha_3 - 4n\alpha_4 - 4n\alpha_5 - 4n\alpha_6 - 4\alpha_1 + 4\alpha_3 + 8\alpha_4 + 12\alpha_5 + 16\alpha_6 = A + B, \quad (6a)$$

$$\text{wenn} \quad B = B_0 - \alpha_1 - 4(\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6) \quad (6b)$$

$$\text{und} \quad A = A_0 - 4\alpha_1 + 4(\alpha_3 + 2\alpha_4 + 3\alpha_5 + 4\alpha_6) \quad (6c)$$

gesetzt wird, d. h. wir finden das früher gefundene qualitative Ergebnis bestätigt, daß für höhere Homologe die homologe Differenz $Q_n - Q_{n-1} = B$ für $n > 4$ konstante Beträge liefert, wo in B_n die oben angegebenen Werte für die Wechselwirkungen in höheren Homologen eingehen. Somit ist die ROSSINISCHE Gleichung (4) für $\Delta Q_{\text{ber.-beob.}} = 0$ auf Gleichung (6) zurückgeführt und läßt erkennen, daß für niedere Homologe und Isomere solche von ROSSINI ermittelten Abweichungen von der Konstanz der homologen Differenz zu erwarten sind. Bilden wir nun präzise die homologe Differenz $Q_x - Q_{x-1} = B_x$, worin Q_x immer die Verbrennungswärme eines normalen niederen Homologen bezeichnet, so ist ersichtlich, daß sich für die homologe Differenz jetzt abweichende Werte für die Meßdaten sowohl wie für die Wechselwirkungsglieder ergeben. Bezeichnen wir mit $-\Delta Q_{x_{bb}}$ die homologe Differenz für niedere bzw. verzweigte Homologe $Q_x - Q_{x-1}$ bezogen auf die früher konstant befundene homologe Differenz für höheres n ,

$$\begin{aligned} Q_x - Q_{x-1} &= B_x \\ Q_n - Q_{n-1} &= B \\ -\Delta Q_{x_{bb}} &= B_x - B \end{aligned} \quad (7)$$

Tabelle 4.

$$\Delta Q_2 = \alpha_1 - 5\alpha_2 + 4\alpha_3 + 4\alpha_4 + 4\alpha_5$$

$$\Delta Q_3 = \alpha_2 - 5\alpha_3 + 4\alpha_4 + 4\alpha_5$$

$$\Delta Q_4 = \alpha_3 - 5\alpha_4 + 4\alpha_5$$

$$\Delta Q_5 = \alpha_4 - 5\alpha_5 + 4\alpha_6$$

$$\Delta Q_6 = \alpha_5 - 5\alpha_6$$

Tabelle 5.

$$\alpha_6 = \Delta Q_7$$

$$\alpha_5 = \Delta Q_6 + 5\Delta Q_7$$

$$\alpha_4 = \Delta Q_5 + 5\Delta Q_6 + 21\Delta Q_7$$

$$\alpha_3 = \Delta Q_4 + 5\Delta Q_5 + 21\Delta Q_6 + 81\Delta Q_7$$

$$\alpha_2 = \Delta Q_3 + 5\Delta Q_4 + 21\Delta Q_5 + 81\Delta Q_6 + 297\Delta Q_7$$

$$\alpha_1 = \Delta Q_2 + 5\Delta Q_3 + 21\Delta Q_4 + 81\Delta Q_5 + 297\Delta Q_6 + 1053\Delta Q_7$$

so ergibt sich hieraus die Möglichkeit, aus dem $\Delta Q_{x,b}$ der Gleichung (7) die (siehe Tabelle 4) Auswertung bzw. Berechnung der Konstanten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ usw. aus den Daten für die normalen Paraffine vorzunehmen! Eine einfache Umformung zeigt, daß bei dieser Berechnungsweise der Absolutwert der Wechselwirkungsanteile sehr stark abhängig ist von der Berücksichtigung weiterer ΔQ_x (Tabelle 5). Dies führt zur Notwendigkeit je nach der Anzahl der berücksichtigten Wechselwirkungsglieder $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$ der jeweiligen Konstante, z. B. α_1 immer einen neuen Wert zu errechnen. Mit diesen so berechneten Absolutwertgruppen 1 bis 5 (Tabelle 6) werden dann die homologen Differenzen für normale und verzweigte Paraffine berechnet (Tabelle 7). Soweit wir für eine Absolutwertgruppe $\Delta Q_{x,b}$ berücksichtigt haben, werden wir natürlich keine Abweichung „berechnet minus beobachtet“ mehr finden. Da die Werte nicht mit zunehmender Berücksichtigung der $\Delta Q_{x,b}$ konvergieren, ist die Angabe von Absolutwerten der einzelnen Wechselwirkungsenergien recht ungenau und kann nach dieser Methode nicht genau bestimmt werden. Daneben dürfte das Verständnis der unerwartet hoch auftretenden Anziehungsbeträge — an Stelle der bisher angenommenen Abstoßungsbeträge — vorläufig auf Schwierigkeiten stoßen. Trotzdem gelingt es aber, wie ja Tabelle 7 ausweist, unter Beachtung der Rechenvorschrift, die homologe Differenz für verzweigte Paraffine äußerst befriedigend, d. h. innerhalb der Meßfehler mit gleich guter Genauigkeit bei Berücksichtigung der Absolutwertgruppen 3 bis 5 mit drei sowie vier und fünf Wechselwirkungsanteilen anzugeben. Besonders bemerkenswert erscheint, daß bei Berücksichtigung von ΔQ_5

Tabelle 6.

Absolutwertgruppe									
	1	2	3	4	5	3a	3b	4a	4d
$1/2 \epsilon_1$	$1'51 \pm 0'99$	$3'41 \pm 0'63$	$7'29 \pm 3'45$	$20'66 \pm 18'03$	$35'96_s \pm 120'59$	4'79	5'56	8'90	5'56 3'92
$1/2 \epsilon_2$	—	$0'38 \pm 0'12$	$1'30_s \pm 0'79$	$4'77 \pm 4'57$	$10'03_s \pm 32'51$	0'72	0'89	1'76	0'90 0'51
$1/2 \epsilon_3$	—	—	$0'18_s \pm 0'14$	$1'01 \pm 1'04$	$2'37_s \pm 8'28$	0'08	0'10	0'30	0'10 0'09
$1/2 \epsilon_4$	—	—	—	$0'16_s \pm 0'18$	$0'49 \pm 1'90$	—	—	0'05	0'01 0'00_s
$1/2 \epsilon_5$	—	—	—	—	$0'06 \pm 0'35$	—	—	—	—

Tabelle 7.

x	B_x beob. nach S. 164	ROSSINI ΔQx_{bb} nach Gl.(4)	Berechnete minus beobachtete homologe Differenz für Wertpaare der Tabelle 6							
			2	3	4	5	3a	3b	4a	4d
2	$160'02 \pm 0'18$	— 3'02	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	— 0'02	— 0'04
3	$157'76 \pm 0'23$	— 0'76	0'00	0'00	0'00	0'00	— 0'08	+ 0'02	+ 0'20	+ 0'05
4	$157'37 \pm 0'27$	— 0'37	— 0'37	0'00	0'00	0'00	— 0'21	— 0'17	— 0'11	— 0'36
5	$157'33 \pm 0'36$	— 0'33	— 0'33	— 0'33	0'00	0'00	— 0'33	— 0'33	— 0'23	— 0'32
6	$157'13 \pm 0'69$	— 0'13	— 0'13	— 0'13	— 0'13	0'00	— 0'13	— 0'13	— 0'13	— 0'13
7	$157'00 \pm 1'04$	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00	0'00
4 iso	$155'74 \pm 0'25$	+ 1'26	— 0'24	— 0'24	— 0'24	— 0'39	— 0'48	— 0'20	+ 0'02	— 0'10
5 iso	$155'30 \pm 0'51$	+ 1'70	— 0'56	— 0'19	— 0'18	— 0'33	— 0'68	— 0'34	— 0'26	+ 0'17
5 tetr	$152'5 \pm 4'5$	+ 1'2	— 0'7	— 1'1	— 1'1	— 1'4	— 1'8	— 1'2	— 0'2	— 0'3

die Genauigkeit der Berechnung der homologen Differenz wieder etwas abnimmt. Es erweist sich demnach, daß zumindest dem Betrage $\Delta Q_5 = 0.13 \pm 0.69$ keine reelle Bedeutung mehr beizumessen ist. Demnach kommen wir zum Schluß, in gesättigten Kohlenwasserstoffen innermolekulare Wechselwirkungen praktisch bis zum überbenachbarten Kohlenstoffatom anzunehmen.

Suchen wir eine mögliche Wechselwirkung β zwischen der einzelnen $C-H$ -Bindung mit den $C-C$ -Bindungen zu berücksichtigen und vereinfachen das Problem gleich derartig, daß nur in der benachbarten $C-C$ -Bindung Beeinflussung stattfindet, so führt dies zu einem Ansatz, der es schon nicht mehr erlaubt, alle Konstanten aus den normalen Paraffinen zu bestimmen.

Betrachten wir dagegen einfach substituierte Kohlenwasserstoffe, etwa die Alkohole, so können unter Benutzung der für die Paraffine bestimmten Konstanten $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ die Wechselwirkungsenergie γ_1 für eine polare Bindung ($C-O-H$) mit den $C-H$ -Bindungen am selben Kohlenstoffatom bzw. mit γ_2 diejenige mit den $C-H$ -Bindungen am benachbarten Kohlenstoffatom, mit γ_3 diejenigen mit dem am überbenachbarten C -Atom usw. auswerten. Wir erhalten dann für das absolute innermolekulare Potential:

$$\begin{aligned}
 n=1 \quad \Sigma m_j P_j &= 3\alpha_1 + 3\gamma_1 \\
 n=2 \quad \Sigma m_j P_j &= 4\alpha_1 + 2\gamma_1 + 6\alpha_2 + 3\gamma_2 \\
 n=3 \quad \Sigma m_j P_j &= 5\alpha_1 + 2\gamma_1 + 10\alpha_2 + 2\gamma_2 + 6\alpha_3 + 3\gamma_3 \\
 n=4 \quad \Sigma m_j P_j &= 6\alpha_1 + 2\gamma_1 + 14\alpha_2 + 2\alpha_2 + 10\alpha_3 + 2\gamma_3 + 6\alpha_4 + 3\gamma_3 \\
 n=5 \quad \Sigma m_j P_j &= 7\alpha_1 + 2\gamma_1 + 18\alpha_2 + 2\alpha_2 + 14\alpha_3 + 2\gamma_3 + 10\alpha_4 + 2\gamma_3 \\
 &\quad + (6\alpha_5 + 3\gamma_3) \\
 n>5 \quad \Sigma m_j P_j &= (n+2)\alpha_1 + (4n-2)\alpha_2 + (4n-6)\alpha_3 + (4n-10)\alpha_4 \\
 &\quad + 2\gamma_1 + 2\gamma_2 + 2\gamma_3 + 2\gamma_4 \\
 n=3 \text{ iso} \quad \Sigma m_j P_j &= 6\alpha_1 + \gamma_1 + 6\alpha_2 + 6\gamma_2 + 9\gamma_3 \\
 n=4 \text{ iso} \quad \Sigma m_j P_j &= 7\alpha_1 + 2\gamma_1 + 8\alpha_2 + \gamma_2 + 21\alpha_3 + 6\gamma_3 \\
 n=4 \text{ tert} \quad \Sigma m_j P_j &= 9\alpha_1 \quad \quad \quad 9\gamma_2 \quad \quad \quad 27\gamma_3 \\
 n=5 \text{ tert} \quad \Sigma m_j P_j &= 10\alpha_1 \quad \quad \quad + 6\alpha_2 + 8\gamma_2 + 21\alpha_3 + 3\gamma_3 + 18\alpha_4 \\
 n=6 \text{ tert} \quad \Sigma m_j P_j &= 11\alpha_1 \quad \quad \quad + 12\alpha_2 + 7\gamma_2 + 16\alpha_3 + 6\gamma_3 + 30\alpha_4 \\
 n=7 \text{ tert} \quad \Sigma m_j P_j &= 12\alpha_1 \quad \quad \quad + 18\alpha_2 + 6\gamma_2 + 12\alpha_3 + 9\gamma_3 + 36\alpha_4
 \end{aligned}$$

Aus diesen Werten für höheres n errechnen sich die Konstanten der ROSSINISCHEN Gleichung (4) für die Alkohole zu

$$\begin{aligned}
 A &= A_0 - (2\alpha_1 - 2\alpha_2 - 6\alpha_3 - 10\alpha_4 + 2\gamma_1 + 2\gamma_2 + 2\gamma_3 + 2\gamma_4) \quad (8) \\
 B &= B_0 - \alpha_1 - 4(\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4).
 \end{aligned}$$

Wir erkennen und können nun begründen, daß sich die Konstante B in den Alkoholen aus denselben Wechselwirkungsanteilen zusammensetzt wie das B aus den Paraffinen. Daß dies aber nur für die homologe Reihe der normalen Alkohole gilt, ergibt besonders die Differenz $Q_r - Q_{r-1}$ für die homologe Reihe der Carbinole. Wir berechnen nun wieder nach Gleichung (7) die homologe Differenz für die normalen und besonders für die isomeren Alkohole (Tabelle 8).

Tabelle 8.

x	B_x	$\Delta Q_{x,bb}$	Für Wertegruppe 3	4	4 d
			$1/2 \gamma_1 = -0.64 \pm 6.88$	$1/2 \gamma_1 = -6.24_5$	$1/2 \gamma_1 = -2.84$
			$1/2 \gamma_2 = -0.37 \pm 1.48$	$1/2 \gamma_2 = -0.93_5$	$1/2 \gamma_2 = -0.78$
			$1/2 \gamma_3 = -0.15 \pm 0.34$	$1/2 \gamma_3 = -0.04_5$	$1/2 \gamma_3 = -0.14$
				$1/2 \gamma_4 = -0.07_5$	$1/2 \gamma_4 = -0.00$
2	154.20 ± 0.15	2.80	0.00	0.00	0.00
3	156.42 ± 0.38	0.58	0.00	0.00	0.00
4	156.70 ± 0.68	0.30	0.00	0.00	0.00
5	156.85 ± 0.93	0.15	0.15	0.00	0.15
6	156.85 ± 1.13	0.15	0.15	0.15	0.15
7	157.00 ± 1.44	0.00	0.00	0.00	0.00
3 iso	150.1	6.9	1.8	1.8	+2.0
4 iso	153.0	4.0	+0.8	1.2	-0.7
4 tert	146.0	11.0	-0.9	-0.5	0.0
5 tert	146.2	10.8	-2.3	-2.4	-2.5
6 tert	132.6	24.4	+9.9	10.3	+8.9
7 tert	128.7	28.3	-10.0	8.7	+8.7

Wie aus der ersten Reihe der Tabelle 8 ersichtlich, ergeben sich je nach dem Grade der Berücksichtigung der $\Delta Q_{x,bb}$ verschiedene Absolutwerte und sogar dem Vorzeichen nach verschiedene Werte für γ_1 und γ_2 . Die berechneten Werte der homologen Differenz zeigen nun ähnlich wie bei den Paraffinen im allgemeinen gute Übereinstimmung. Erst bei den höheren Carbinolen treten stärkere Abweichungen auf, die vielleicht außerhalb der Fehlergrenze liegen mögen¹⁾. Wenn unter diesen Umständen starke sterische Abschirmung, etwa beim Triäthylcarbinol, nur etwa zu zwei Drittel berechnet werden kann, so spricht dies eventuell dafür, daß in diesen Verbindungen dann noch mit anderen unberücksichtigten Wechselwirkungen zu rechnen ist, eventuell einer solchen zwischen der COH- und C—C-Bindung, die in den Rechnungen bisher nicht berücksichtigt werden brauchte. Auf

¹⁾ Über die Genauigkeit der von uns benutzten ZUBOWSchen Daten siehe W. A. ROTH in Houben-Weyl, Bd. 1. 3. Aufl. S. 1097 (1923) und W. SWIETOSLAWSKI, a. a. O., S. 148, 149.

jeden Fall wird hiermit die von SWIETOSLAWSKI aufgeworfene Frage, „ob die von ZUBOW bestimmten Verbrennungswärmen der Wirklichkeit entsprechen, oder ob die erhaltenen Werte durch Nebeneinflüsse herabgesetzt wurden“, in dem Sinne zu beantworten sein, daß die großen Abweichungen in den homologen Differenzen der tertiären Alkohole zumindest der Größenordnung nach verständlich geworden sind.

2. Diskussion des Substitutionseinflusses.

Wir haben im vorigen Abschnitt an Hand der homologen Differenzen zeigen können, daß die ideale Additivität der Verbrennungswärmen durch eine vollständigere zu ersetzen ist, d. h. daß eine zweite andersgeartete Additivität für die innermolekularen Wechselwirkungen zur einfachen derjenigen der Hauptvalenzen hinzuzutreten hat, um zu einer vollständigen Beschreibung des Energieinhalts von homologen und isomeren Paraffinen und deren einfach substituierten Derivaten zu gelangen. Dabei ergab sich überraschenderweise, daß in Paraffinen für die Nebenvalenz mit anziehenden Kräften zwischen den $C-H$ -Bindungen und keinen Abstoßungskräften zu rechnen ist, wie wir früher in Übereinstimmung mit STUART an Hand der qualitativen Diskussion vorläufig geschlossen haben. Jedoch ergibt sich, daß einerseits die an den Dipolmomenten abgeleitete Vorstellung einer innermolekularen Induktion, die sich an den Verbrennungswärmen eingehender beobachten läßt, und andererseits diejenige der innermolekularen Solvation der OH -Gruppe jetzt quantitativ für die homologen Differenzen behandeln läßt.

Leider haben wir feststellen müssen, daß die Bestimmung des Absolutwertes der verschiedenen Wechselwirkungsglieder α_n stark vom Grade der Berücksichtigung der Abweichungen nach Gleichung (7) abhängig ist, wie Tabelle 6 ausweist. Wir dürfen jedoch annehmen, daß diese Unterschiede im Wert der Wechselwirkungsglieder α_n auf die Wirkung der Meßfehler in den der Berechnung zugrunde gelegten Abweichungen von der normalen homologen Differenz zurückzuführen sind. Auch das Überlappen der Fehlergrenzen für die Werte eines bestimmten α_n , die sich je nach dem Grade der Berücksichtigung der $\Delta Q_{r,i}$ ergeben, läßt erhoffen, daß prinzipiell nur mit einem bestimmten Absolutwert für alle α_n zu rechnen ist. Hiermit steht auch der Befund in Einklang, daß es für verschiedene eingenommene Absolutwerte der Wechselwirkungsglieder α_1 bis α_n gelingt, die homo-

loge Differenz innerhalb der Fehlergrenzen genau zu berechnen (Tabelle 7). Bei sehr genauer Kenntnis der Verbrennungswärmen der verschiedenen CH_2 -substituierten höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe ergäbe sich die Möglichkeit zu einer weiteren Absolutbestimmung. Leider liegen nun nicht ausreichend genau bestimmte Verbrennungswärmen der Heptanisomeren¹⁾ und einiger Octanisomeren vor. Wie W. HÜCKEL²⁾ bemerkt, bleibt bei diesem qualitativ wie quantitativ unzureichenden Material ein Versuch zur quantitativen Berechnung der Unterschiede gewagt, so daß es uns vorerst nicht möglich ist, eine Bestimmung der Absolutwerte vorzunehmen.

Verschiedentlich jedoch hat HÜCKEL³⁾ auf die Bedeutung hingewiesen, die insbesondere einer Kenntnis des Einflusses eines CH_2 -Substituenten auf die Verbrennungswärme zukommt. Da FAJANS nur mit Wirkungen von einem zum übernächsten Atom gerechnet hat, die er Kantenbindungen nennt, gelingt ihm nur die Aufstellung einer qualitativen Regel, daß, je stärker die Verzweigung, desto kleiner die Verbrennungswärme ist. Für eine quantitative Bestimmung des Substitutionseinflusses übertragen wir unsere Vorstellungen über das a. i. P. auf die CH_2 -Substitution in Seitenstellung. Hierzu schreiben wir uns jeweils den Betrag der innermolekularen Wechselwirkung auf, durch den bei CH_2 -Substitution das a. i. P. der Isoparaffine vergrößert wird und berechnen uns dazu für verschiedene α_1 - bis α_4 -Wertegruppen die homologe Differenz. Die Ergebnisse stellen wir in Tabelle 9 zusammen. Wir erkennen, daß das a. i. P. der homologen Differenz hier ziemlich unabhängig von der jeweiligen Absolutwertegruppe der α_1 bis α_4 vom Isobutan zum

Tabelle 9.

n	$\Sigma m_j P_j$	Homologe Differenz		
		beob.	ber. mit der Wertegruppe 3 und 4	
4 iso	$2\alpha_1 - 3\alpha_2 + 18\alpha_3$	155·74	155·50	155·50
5 iso	$2\alpha_1 - 2\alpha_2 + 12\alpha_3 + 9\alpha_4$	155·30	155·22	155·12
6 iso	$2\alpha_1 - 2\alpha_2 + 13\alpha_3 + 3\alpha_4$	—	154·95	155·07
7 iso	$2\alpha_1 - 2\alpha_2 + 13\alpha_3 + 4\alpha_4$	—	154·95	154·74
8 iso	$2\alpha_1 - 2\alpha_2 + 13\alpha_3 + 4\alpha_4$	—	154·95	154·74

¹⁾ G. EDGAR und G. CALINGAERT, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1540 und LANDOLT-BÖRNSTEIN-R-S. ²⁾ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 1. Aufl., 2. Bd. 1931. S. 204. ³⁾ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 2. Aufl., 2. Bd. 1934. S. 61.

Isopentan merklich zunimmt, um dann sehr bald konstanten Wert zu erreichen. Für Isobutan und Isopentan stellten wir früher schon Übereinstimmung mit der Beobachtung fest und fordern deshalb auch für die höheren Isoparaffine Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter homologer Differenz.

Weiterhin wollen wir noch fragen, wie sich die homologe Differenz für Substitution der CH_2 -Gruppe in Molekülmitte jeweils gegenüber der in 2-Stellung unterscheidet. Wir finden für einige Isomere das a. i. P. der homologen Differenz:

$$\text{Isoheptan—Hexan} \quad \Sigma m_j P_j = 2\alpha_1 - 2\alpha_2 + 13\alpha_3 + 3\alpha_4$$

$$\text{3-Methylhexan—Hexan} \quad \Sigma m_j P_j = 2\alpha_1 - 2\alpha_2 + 10\alpha_3 + 12\alpha_4$$

$$\text{Isooctan—Heptan} \quad \Sigma m_j P_j = 2\alpha_1 - 2\alpha_2 + 13\alpha_3 + 4\alpha_4$$

$$\text{3-Methylheptan—Heptan} \quad \Sigma m_j P_j = 2\alpha_1 - \alpha_2 + 7\alpha_3 + 13\alpha_4$$

$$\text{4-Methylheptan—Heptan} \quad \Sigma m_j P_j = 2\alpha_1 - \alpha_2 + 9\alpha_3 + 6\alpha_4$$

Es zeigt sich also, daß die verzweigten Isomere sich nur noch in den höheren Wechselwirkungsgliedern unterscheiden. Unterschiede in den homologen Differenzen solcher — sich nur durch verschiedene Stellung der Seitenkette unterscheidenden — Isomere sind also zum Teil nur auf Abweichungen in den α_3 und α_4 zurückzuführen.

Somit ergibt sich eine Vereinfachung des Problems einer genauen Absolutwertbestimmung dieser letzten Wechselwirkungsglieder. Zur Bestimmung der α_3 und α_4 bedarf es keiner homologer Differenzen mehr, mit den für diese Größen zu hohen Meßfehlern, sondern die Wechselwirkungsglieder können direkt aus zwei geeigneten Verbrennungswärmegleichungen abgeleitet werden. So errechnen wir uns für einige in Tabelle 6 aufgeführte Absolutwertgruppen der Wechselwirkungsglieder jeweils den Betrag für die obigen beiden Verbrennungsgleichungen (Tabelle 10).

Tabelle 10.

Verbrennungswärmen nach Anm. 1 auf S. 170	$\Delta \Sigma m_j P_j$	beob.	Energiedifferenz				
			ber. mit Wertgruppen der Tabelle 6				
			4	4a	4b	4c	4d
Q 3 Methylhexan							
— Q 2 Methylhexan	$-3\alpha_3 + 8\alpha_4$	0·00	— 3·42	— 1·00	— 0·44	— 0·38	— 0·07
Q 4 Methylheptan							
— Q 3 Methylheptan	$-2\alpha_3 + 7\alpha_4$	—	— 1·73	— 0·50	— 0·26	— 0·22	— 0·03

Auf Grund dieser Zusammenstellung ist es möglich, die in Tabelle 7 zusammengestellten Absolutwerte der Wechselwirkungsglieder

der verschiedenen Wertereihen 4 bis 4d einer ungefähren Prüfung zu unterziehen. Es ist nämlich kaum zu erwarten, daß nach den bisherigen vergeblichen Bemühungen, gesicherte Unterschiede zwischen den Verbrennungswärmen solcher höherer Isomere festzustellen, solchen α_1 - bis α_4 -Werten Berechtigung zuzusprechen ist, die für unsere beiden gegebenen Bestimmungsgleichungen schon Werte von mehreren kcal ergeben. Im Gegenteil erscheint es demnach gerade wahrscheinlich, daß wir nur mit geringen Unterschieden zu rechnen haben, Energien, die nur Bruchteile einer kcal betragen. Wir sind somit in der Lage anzunehmen, daß die Wertegruppen 4b bis 4d, am wahrscheinlichsten letztere, diesen hier — natürlich auch allen früher — gemachten Forderungen und der beobachteten Differenz am ehesten entspricht. Diese Ansicht findet weitere Bestätigung durch die bei Zugrundelegen der Wertegruppe 4d aus den $\Delta Q_{x,b}$ berechneten γ_1 ; γ_2 ; γ_3 ($\gamma_4 \equiv 0.0$). Diese stellen die wahrscheinlichsten Absolutwerte dar, ebenso ergibt sich für 4d — wie der Vergleich mit den Wertegruppen 3 und 4 zeigt — die beste Beschreibung konstitutiver Einflüsse bei den aliphatischen Alkoholen, wie etwa die relativ gute Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter homologer Differenz in Tabelle 8 ausweist. Auf die Frage, wie sich nun die Aufteilung der Valenzenergie in Haupt- und Nebenvalezbeträge im Bindungsenergieschema auswirken wird, werden wir erst Auskunft im Anschluß an eine eingehende Diskussion des Bindungsenergieschemas erwarten dürfen.

Zusammenfassung.

Die Betrachtung der Verbrennungswärmenabweichungen als Maß des Substitutionseinflusses in homologen Paraffinen und Alkoholen ergibt:

1. die Aufstellung einer quantitativen energetischen Valenzdefinition,
2. den qualitativen Nachweis innermolekularer Wechselwirkungen in den homologen Alkoholen und
3. die halbempirische Berechnung innermolekularer Wechselwirkungen für die aliphatischen Alkohole und Paraffine.

Über die Übertragung dieser an den homologen Differenzen gewonnenen Vorstellungen auf den Zerlegungsmechanismus der atomaren Bildungswärmen wird demnächst berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. W. KUHN danke ich für das fördernde Interesse, das er dieser Arbeit stets entgegengebracht hat.

Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern.

III. Mitteilung. Binäre und pseudobinäre Gläser ohne nennenswerte Packungseffekte.

Von

Ernst Kordes.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig Nr. 398.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 39.)

Im ersten Teil der Arbeit wird eine Anzahl SiO_2 -haltiger binärer und pseudobinärer Systeme behandelt, deren Mischungen im glasigen Zustand aus besonderen strukturellen Gründen keine nennenswerten Packungseffekte zeigen.

Der zweite Teil der Arbeit bringt die experimentellen Ergebnisse an den Systemen $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{As}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$, Piperin—Phenolphthalein und Piperin— SbJ_3 im glasigen Zustand. Bei diesen Systemen wird ebenfalls, mit Ausnahme des Systems $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$, Linearität — also Additivität — der Molvolumina gefunden. Gleichzeitig setzt sich auch die Molrefraktion der Gläser bei den drei ersten Systemen additiv aus den Refraktionsinkrementen der reinen Komponenten zusammen; beim System Piperin— SbJ_3 treten dagegen deutliche Polarisations-effekte auf.

In der II. Mitteilung¹⁾ ist vom Verfasser eine größere Anzahl pseudobinärer SiO_2 -haltiger Systeme besprochen worden, bei deren Gläsern infolge ihres besonderen Feinbaues einfache Additivität der Molrefraktion auftrat. Die dort erörterten besonderen strukturellen Eigenschaften ließen erwarten, daß bei den Volumina dieser Glasreihen keine oder höchstens nur sehr geringe Packungseffekte auftreten würden. Da es sich bei der vorgenommenen Wahl der Komponenten um pseudobinäre Mischungen handelt, so muß sich bei diesen Glasreihen ein Fehlen von Packungseffekten — also eine Additivität der Molvolumina — durch lineare Abhängigkeit der letzteren von der Zusammensetzung zu erkennen geben.

¹⁾ Vgl. auch E. KORDS: a) I. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 1 bis 38. b) Glastechn. Ber. **17** (1939) 65 bis 76. c) II. Mitteilung, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 119.

In Fig. 1 sind die Molvolumina folgender binärer bzw. pseudo-binärer Glassysteme graphisch dargestellt:

Kurve a: $CaSiO_3 - Na_2SiO_3$

Kurve b: $CaSi_2O_5 - Na_2Si_2O_5$

Kurve c: $Pb_2SiO_4 - Pb_3(BO_3)_2$

Kurve d: $CaAl_2Si_2O_8 - NaAlSi_3O_8$

Kurve e: $SiO_2 - B_2O_3$

Kurve f: $MgSiO_3 - CaSiO_3$.

Die zugehörigen Einzelangaben zum System $SiO_2 - B_2O_3$, denen die Messungen der Dichte von A. COUSEN und W. E. S. TURNER¹⁾ zugrunde liegen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Das System $B_2O_3 - SiO_2$ im glasigen Zustand.

Nach Messungen von A. COUSEN und W. E. S. TURNER.

Gew.-% SiO_2	Mol.-% SiO_2	S_{25°	v	MV	$\frac{MV_{gef.}}{MV_{addit.}}$
0	0	1'8453	0'542	37'77	1'000
6'46	5'63	1'8599	0'538	37'11	0'999
9'99	8'74	1'8682	0'535	36'85	1'000
14'81	13'0	1'8838	0'531	36'32	0'998
24'45	21'85	1'9135	0'522	35'23	0'993
38'03	34'66	1'9608	0'510	33'82	0'991
45'51	41'95	1'9865	0'503	33'05	0'991
52'17	48'5	2'0031	0'499	32'43	0'990
57'24	53'6	2'0224	0'494	31'90	0'993
100	100	2'21	0'452	27'25	1'000

Die Molvolumina der übrigen Systeme mit Ausnahme des Systems $Pb_2SiO_4 - Pb_3(BO_3)_2$, das vom Verfasser untersucht wurde (vgl. II. Mitteilung), sind der Literatur entnommen und bereits in den zugehörigen Tabellen der II. Mitteilung mit angeführt. Dort sind auch die benutzten Literaturquellen zu finden.

Wie aus Fig. 1 zu erkennen ist, haben wir in den Systemen $Ca(SiO_3) - Na_2(SiO_3)$ (a), $Ca(Si_2O_5) - Na_2(Si_2O_5)$ (b) und $Ca(Al_2Si_2O_8) - Na(AlSi_3O_8)$ (d) für alle Konzentrationen strenge Additivität der Molvolumina. Im System $Mg(SiO_3) - Ca(SiO_3)$ zeigen die Gläser mittlerer Mischungen eine gerade noch merkbliche, sehr geringe Volumenverminderung, die jedoch bereits nahezu innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit liegt.

¹⁾ A. COUSEN und W. E. S. TURNER, J. Soc. Glass Technology **12** (1928) 169 bis 190.

Das jeweilige silicatische „Gittergerüst“, in dessen Zwischenräumen die basischen Kationen (nach ZACHARIASEN und WARREN) eingelagert werden, bleibt in diesen Glassystemen unverändert erhalten, bzw. es ändert sich, wie im System $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) - \text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ in seiner Volumenbeanspruchung höchstwahrscheinlich ebenfalls additiv. Aus diesem Grunde treten bei diesen binären Glasreihen keine nennenswerten Packungseffekte auf, so daß die Volumenkurven praktisch einen linearen Verlauf zeigen.

Die Gläser des Systems $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ müssen, wenn man von den besonders durch W. H. ZACHARIASEN¹⁾ und B. E. WARREN²⁾ aufgeklärten Strukturen der reinen SiO_2 - bzw. B_2O_3 -Gläser ausgeht (vgl. I. Mitteilung), teils aus SiO_4 -Tetraedern, teils aus BO_3 -Dreiecken aufgebaut sein. Hierbei sind für die Struktur dieser Glasmischungen drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

a) Die BO_3 -Dreiecke sind derart zwischen den SiO_4 -Tetraedern untergebracht, daß die O-Atome, die sich im reinen SiO_2 -Glas sämtlich zwischen zwei Si-Atomen befinden, also „Brücken“ zwischen zwei benachbarten SiO_4 -Tetraedern bilden (O^{Si} -Atome), in dem Maße wie B_2O_3 hinzukommt, zu „Brücken-Sauerstoffatomen“ zwischen einem SiO_4 -Tetraeder und einem BO_3 -Dreieck werden ($\text{O}^{\text{Si}, \text{B}}$ -Atome).

b) Die BO_3 -Dreiecke drängen sich nicht, wie bei a, zwischen die einzelnen SiO_4 -Tetraeder, sondern man hat kleine Bereiche von B_2O_3 -Glas neben solchen, die der Struktur nach reines SiO_2 -Glas darstellen. In diesem Fall würden die $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ -Gläser vom Standpunkt des Feinbaues heterogene Gläser darstellen.

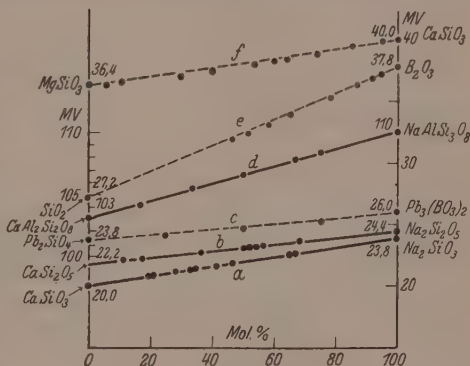


Fig. 1.

¹⁾ W. H. ZACHARIASEN, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 3841 bis 3851.

²⁾ B. E. WARREN, Z. Kristallogr. 86 (1933) 349. B. E. WARREN, H. CRUTTER und O. MORNINGSTAR, J. Amer. ceram. Soc. 19 (1936) 204.

c) Die SiO_2 — B_2O_3 -Gläser bilden ihrem Feinbau nach ein Gemisch der Strukturen a und b.

Im Fall der Struktur b, die z. B. zu Beginn des Schmelzens eines Gemisches von SiO_2 - und B_2O_3 -Glas stets vorhanden sein wird und sich, solange die Inhomogenitäten noch grob sind, durch Schlierenbildung bemerkbar macht, dürften keine merklichen Packungseffekte an den fertigen, im Gleichgewicht befindlichen Schmelzen bzw. ihren Gläsern auftreten. Aus den Messungen von COUSEN und TURNER bzw. aus der Kurve e der Fig. 1 ist jedoch zu entnehmen, daß bei den fertigen, getemperten SiO_2 — B_2O_3 -Gläsern ein negativer Packungseffekt auftritt, der seiner Größe nach die Fehlergrenzen der Messungen durchaus übersteigt. Hieraus ist zu schließen, daß bei Gleichgewicht mindestens ein erheblicher Teil der mit dem B_2O_3 -Gehalt dem SiO_2 -Glas zugeführten O-Atome als $\text{O}^{\text{Si}, \text{B}}$ -Atome am Aufbau dieser Gläser teilnehmen. Es wird also ein Teil der SiO_4 -Tetraeder nicht allseitig mit anderen SiO_4 -Tetraedern verknüpft, sondern teilweise durch gemeinsame O-Atome mit BO_3 -Dreiecken verbunden sein. Hierbei können, wie auch in gewöhnlichen Gläsern aus SiO_2 und basischen Oxyden MO bzw. $\text{M}_2\text{O}^{1)}$ gewisse Packungseffekte auftreten. Wegen der zu erwartenden besonderen Struktur der SiO_2 — B_2O_3 -Gläser waren hier allerdings, wie die Messungen von COUSEN und TURNER auch bestätigt haben, im Höchstfall nur sehr geringe Packungseffekte zu erwarten. Die gefundenen Molvolumina betragen im Konzentrationsbereich der größten Packungseffekte, immer noch 99,0 % desjenigen Volumens, das ohne Packungseffekte, also bei voller Additivität der Volumina, vorhanden sein müßte (letzte Spalte der Tabelle 1). Demgegenüber sinken die beobachteten Glasvolumina in den bereits in der II. Mitteilung behandelten Systemen PbO — SiO_2 , PbO — B_2O_3 und PbO — P_2O_5 bis auf bzw. 89, 82 und 84 % des additiven Wertes.

Im System $\text{Pb}_2(\text{SiO}_4)$ — $\text{Pb}_3(\text{BO}_3)_2$ tritt, wie aus der Kurve c zu erkennen ist (Fig. 1), ebenfalls ein geringer, aber immerhin noch deutlich bemerkbarer negativer Packungseffekt auf. Im Konzentrationsbereich der stärksten Volumverminderung erreicht das Glasvolumen aber noch 99 % des additiven Volumens. Die Gläser dieser binären Reihe bestehen höchstwahrscheinlich, entsprechend ihren

¹⁾ Vgl. die II. Mitteilung und ebenso auch W. BILTZ, FR. WEIBKE und L. SCHRADER-TRAEGER, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937) 253.

beiden Komponenten, die Orthoverbindungen darstellen, aus freien (SiO_4)-Tetraedern und (BO_3)-Dreiecken, die nur von den eingelagerten positiven Bleiatomen zusammengehalten werden. Die Kombination von SiO_4 -Tetraedern mit BO_3 -Dreiecken läßt hier praktisch gleich große Packungseffekte auftreten, wie in dem vorhin behandelten System SiO_2 — B_2O_3 .

Die in dieser Mitteilung bisher besprochenen Beispiele von Glasreihen ohne größere Packungseffekte waren alles SiO_2 -haltige Gläser, die ihrer Struktur nach mit den typischen Koordinationsgittern zahlreicher Silicate und Salze vergleichbar sind. Bei Gläsern mit Koordinationsstruktur, die aus SiO_2 oder B_2O_3 und basischen Oxyden bestehen, treten, wie bereits erwähnt wurde, in der Regel deutliche Packungseffekte auf. Mischt man derartige binäre „Koordinationsgläser“ untereinander, so können, wie die oben behandelten Beispiele gezeigt haben, bestimmte pseudobinäre Glasreihen vorausgesagt werden, innerhalb welcher aus besonderen strukturellen Gründen keine nennenswerten Packungseffekte auftreten.

Letzteres wird man auch besonders häufig bei Glasmischungen erwarten können, deren Komponenten typische Molekülstrukturen besitzen, z. B. bei Glasmischungen aus organischen Verbindungen, oder auch bei Mischungen, deren eine Komponente eine Koordinationsverbindung, die andere dagegen eine Molekülverbindung darstellt. Einige Beispiele solcher nichtsilicatischer Gläser sollen nunmehr besprochen werden.

Gläser des Systems B_2O_3 — As_2O_3 .

B_2O_3 liefert nach ZACHARIASEN und WARREN ein typisches Koordinationsglas. As_2O_3 (bzw. As_4O_6) ist in mancherlei Hinsicht zu den Verbindungen mit Molekülstruktur zu rechnen. Im regulär kristallisierenden Arsenolith sind im Gitter As_4O_6 -Moleküle erkennbar. Jedes As-Atom ist von 3 + 3 O-Atomen umgeben; der Abstand As—O ist 2'01 bzw. 2'78 Å¹⁾. Hier kann man nur mit grober Annäherung von einer Dreierkoordination der Kationen sprechen, denn die Abweichung von der komplanaren Anordnung der drei O-Atome um ein As-Atom ist bereits sehr erheblich. Ob das As_2O_3 -Glas, das bekanntlich recht leicht zu erhalten ist, Koordinations- oder Molekülstruktur besitzt, ist leider noch nicht untersucht. Sollte As_2O_3 -Glas

¹⁾ Zitiert bei W. H. ZACHARIASEN, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 3841 bis 3851.

eine Koordinationsstruktur haben, so würde sein Feinbau fraglos eine gewisse Analogie zu dem des B_2O_3 -Glases zeigen. Mischungen beider Komponenten würden daher bei der Glasbildung keine größeren Packungseffekte erwarten lassen. Letzteres würde jedoch ebenso auch für den Fall, daß As_2O_3 -Glas Molekülstruktur besitzt, gelten. Unter beiden Voraussetzungen konnte mithin für diese Glasreihe reine Additivität, also Linearität, der Molvolumina erwartet werden. Da in den Glasmischungen von B_2O_3 und As_2O_3 bei beiden Strukturannahmen auch keine größeren zusätzlichen Polarisierungseffekte auftreten können, so sollte in diesem System zugleich auch Linearität der Molrefraktionen vorhanden sein. Beide Erwartungen wurden durch die Messungen des Verfassers bestätigt.

Tabelle 2. Das System $B_2O_3-As_2O_3$ im glasigen Zustand.

Gew.-% As_2O_3	Mol.-% As_2O_3	n_D	S_{20}^{40}	MV	MR
0	0	1.463	1.833	38.0	10.45
57.6 ¹⁾	32.3	1.583	2.563	43.4	14.5
74.0 ¹⁾	50.0	1.648	2.900	46.1	16.8
90.5 ¹⁾	77.0	1.732	3.327	50.6	20.2
100	100	{ 1.799 (1.797)	{ 3.702 (3.646)	53.5 54.25 extrap.	22.8 23.1 extrap.

Vom System $B_2O_3-As_2O_3$ wurden Gläser der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung hergestellt²⁾. Der As_2O_3 -Gehalt der Gläser wurde nach dem Schmelzen durch Titration mit $\frac{1}{10}$ norm. $KBrO_3$ -Lösung ermittelt. Die Gläser mit 32.3 und mit 50.0 Mol.-% As_2O_3 wurden im offenen Pt -Tiegel erschmolzen, wobei sich allerdings große Mengen As_2O_3 verflüchtigten. Die Gläser mit 77.0 und 100 Mol.-% As_2O_3 wurden in einem Pt -Tiegel, der sich in einer kleinen Stahlbombe befand, bei 765° bzw. 810° C geschmolzen. Die Bombe wurde in einem kalten Luftstrahl möglichst schnell abgekühlt. Während die B_2O_3 -haltigen Gläser noch merklich schlierig waren, ergab das bis 810° erhitzte reine As_2O_3 ein schlierenfreies Glas.

Das käufliche, meist trübe glasige As_2O_3 ist in klaren Stücken vollkommen farblos. Die $B_2O_3-As_2O_3$ -Gläser sind dagegen bereits bei einem Gehalt von 32.3 Mol.-% As_2O_3 schwach gelblich, bei 77.0 Mol.-% As_2O_3 sogar deutlich gelb. Da die Mischungen mit B_2O_3

1) Analysiert. 2) Die Ausgangsmaterialien waren geschmolzenes B_2O_3 , chemisch rein (Merck) und glasiges As_2O_3 pro anal. (Kahlbaum).

bei etwa 800° geschmolzen wurden, lag die Vermutung nahe, daß auch reines As_2O_3 -Glas, das von höheren Temperaturen abgeschreckt wird, gelblich ist. Ein in der Stahlbombe bei 540° geschmolzenes reines As_2O_3 -Glas war nach schnellem Abkühlen farblos; seine Lichtbrechung betrug $n_D = 1.816$, während an einem käuflichen, nahezu klaren und ebenfalls farblosen Stück As_2O_3 -Glas (pro anal.) $n_D = 1.824$ gefunden wurde. Das bis 810° in der Stahlbombe erhitzte reine As_2O_3 ergab nach schnellem Abkühlen der Bombe im Luftstrom ein merklich gelbes Glas. Dieses Glas ergab $n_D = 1.799 \pm 0.003$. Reines As_2O_3 zeigt also wie zahlreiche andere farblose Substanzen bei höheren Temperaturen eine deutlich erkennbare Absorption im Blau. Diese Absorptionsfähigkeit bleibt in den offenbar zäheren B_2O_3 -haltigen Schmelzen beim Unterkühlen zum Glas leichter erhalten als beim reinen As_2O_3 .

Die Gläser des Systems $B_2O_3 - As_2O_3$ sind chemisch wenig resistent; sie werden bereits durch Wasser alle leicht getrübt. Die für die Bestimmung der Lichtbrechung erforderlichen Prismen, wurden deshalb zunächst in Xylol und dann trocken geschliffen. Das Polieren der Prismen mußte ebenfalls trocken vorgenommen werden.

Beim reinen As_2O_3 -Glas hängen die physikalischen Eigenschaften offenbar erheblich von den Herstellungsbedingungen (Temperatur, Druck, Abkühlungsbedingungen u. a. m.) ab. So ergaben zwei sehr kleine Prismen von deutlich gelbem Glas der bis 810° erhitzten reinen As_2O_3 -Probe die Lichtbrechung 1.799. Ein Teil derselben Schmelze war an den Wandungen des Tiegels in dünnerer Schicht vollkommen farblos zu Glas erstarrt. Das mittlere spezifische Gewicht der gesamten Glasmenge betrug 3.702, während einige ausgesuchte Glaskörner allein den Wert 3.712 ergaben¹⁾. Das spezifische Gewicht von reinem As_2O_3 -Glas schwankt also innerhalb ein und derselben Schmelze recht erheblich.

In der Tabelle 2 sind die an dieser Glasreihe erhaltenen Meßergebnisse zusammengestellt²⁾; Fig. 2 gibt die Ergebnisse graphisch wieder. Während die n_D -Kurve und die S -Kurve einen zur Konzentrationsachse leicht konkav gekrümmten Verlauf haben, sind die zugehörigen Kurven der Molvolumina und der Molrefraktionen, wie zu erwarten war, bei diesen Gläsern über das gesamte System

¹⁾ Das spez. Gewicht wurde in Benzol bestimmt.

²⁾ Die benutzten Mole-

kulargewichte waren $B_2O_3 = 69.64$ und $As_2O_3 = 197.92$.

deutlich linear. Die geradlinige Extrapolation dieser Geraden ergibt für das Molvolumen und für die Molrefraktion von reinem As_2O_3 -Glas, das etwa denselben Abkühlungszustand besitzt wie die unter ähnlichen Bedingungen erschmolzenen B_2O_3 -haltigen Gläser, den Wert 54.25 cm^3 bzw. 23.1 ; mit diesen Werten erhalten wir $S = 3.646$ (gemessen im Mittel 3.702) und $n_D = 1.793$ (gemessen 1.799). Diese

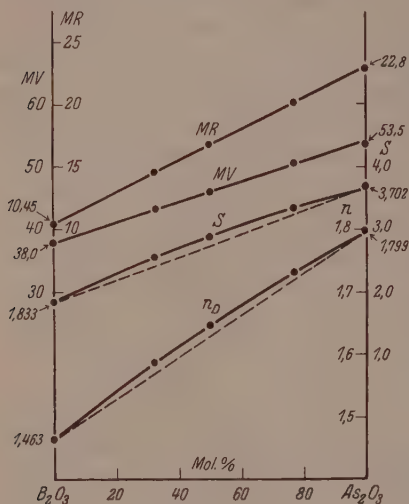


Fig. 2.

durch Extrapolation erhaltenen Werte sind in den Tabellen 2 und 3 beim reinen As_2O_3 -Glas neben den experimentell gefundenen mit angeführt.

Das Experiment hat mit beiden B_2O_3 - As_2O_3 -Gläsern die für das gesamte System erwartete Additivität sowohl der Molvolumina als auch der Molrefraktionen voll bestätigt.

Sollte dem Arsentrioxyd in den Gläsern statt der Formel As_2O_3 die Molekulargröße As_4O_6 zukommen, so würde hierdurch an der Linearität der Volumen- und der Molrefraktions-

kurve nichts geändert; die beiden Geraden würden nur eine bedeutend stärkere Neigung zur x -Achse haben, da die zugehörigen Werte des reinen As_4O_6 doppelt so groß als beim As_2O_3 sind.

Anschließend seien in Tabelle 3 noch die hier in Frage kommenden physikalischen Eigenschaften der beiden kristallisierten Formen und des Glases von reinem Arsentrioxyd (bezogen auf die Molekulargröße As_2O_3) wiedergegeben.

Den in Klammern gesetzten Werten liegt die am natürlichen Mineral gemessene Lichtbrechung zugrunde.

Falls die von E. S. LARSEN für das natürliche Mineral Arsenolith angegebene Lichtbrechung von 1.755 auch für chemisch reines As_2O_3 gilt, so hat das As_2O_3 -Glas eine höhere Lichtbrechung als die regulär kristallisierende Form. Die recht erheblichen Unterschiede in der Molrefraktion der drei Phasen sind möglicherweise zum Teil

Tabelle 3. Eigenschaften von reinem As_2O_3 .
(Molekulargewicht = 197.92.)

	n_D	n_{Mittel}	S	MV	MR	Beobachter
Claudetit, monoklin						
Natürl.	$\left\{ \begin{array}{l} \gamma = 2.01 \\ \beta = 1.92 \\ \alpha = 1.871 \end{array} \right\}$	1.936	3.85 p.	51.4	24.56	E. S. LARSEN, S. 142 ¹⁾
Künstl.	—	(1.936)	3.85 p.	51.4	(24.56)	A. N. WINCHELL, S. 34 ²⁾
Künstl.	—	(1.936)	3.851 r.	51.4	(24.56)	LANDOLT-BÖRNSTEIN ³⁾
Arsenolith, regulär						
Natürl.	—	1.755	3.70	53.5	21.77	E. S. LARSEN, S. 56 ¹⁾
Künstl.	—	(1.755)	3.874 p.	51.1	(20.80)	Literatur, vgl. F. LIHL ⁴⁾
Künstl.	—	(1.755)	3.877 r.	51.0	(20.77)	F. LIHL ⁴⁾
Glas						
Künstl.	—	1.797	3.646	54.25	23.15	extrapoliert, E. KORDES
Künstl.	—	1.799	3.702	53.5	22.8	gemessen, E. KORDES
Künstl.	—	—	3.703	53.5	—	G. TAMMANN u. E. JENKEL ⁵⁾

durch die schlechte Reproduzierbarkeit der Eigenschaften von reinem As_2O_3 und durch chemische Verunreinigungen in den Mineralien verursacht.

Gläser des Systems $B_2O_3-Sb_2O_3$.

Antimontrioxyd zeigt in seinen Eigenschaften mancherlei Analogien zu seinem niederen Homologen, dem Arsentrioxyd. Es ist im kristallisierten Zustand ebenfalls polymorph, die Kristallstruktur des regulären Sb_2O_3 stimmt mit der von regulärem As_2O_3 überein⁶⁾, beide sublimieren leicht und neigen zur Bildung von Molekülen der Formel M_4O_6 . In chemischer Hinsicht zeigt jedoch Sb_2O_3 bereits etwas basischere Eigenschaften als As_2O_3 . Außerdem bleibt As_2O_3 leicht glasig, während man reines Sb_2O_3 bisher noch nicht mit Sicherheit im glasigen Zustand erhalten hatte. Allerdings hat W. H. ZACHARIASEN⁷⁾ bereits 1932 in seiner grundlegenden Arbeit über den Fein-

1) E. S. LARSEN und H. BERMAN, The microscopic determination of the nonopaque minerals. 2. Aufl. Washington 1934. 2) A. N. WINCHELL, The optic and microscopic characters of artificial minerals. Madison 1927. 3) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. IIa. S. 214. 4) F. LIHL, Z. Kristallogr. 81 (1932) 142 bis 147. 5) G. TAMMANN und E. JENKEL, Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929) 417. 6) P. EWALD, Handbuch der Physik, Bd. XXIV. S. 344. 7) W. H. ZACHARIASEN, loc. cit.

bau von Gläsern die Erwartung ausgesprochen, daß auch reines Sb_2O_3 (ebenso wie auch reines Ta_2O_5 ¹⁾) in der Lage sein dürfte, glasig zu bleiben.

Wegen all dieser Analogien und Unterschiede zwischen Sb_2O_3 und As_2O_3 wurden auch die Gläser des Systems $B_2O_3-Sb_2O_3$ in diese Untersuchung mit einbezogen. Sämtliche Gläser wurden im Platintiegel erschmolzen. Als Ausgangsmaterialien dienten geschmolzenes chemisch reines B_2O_3 (Merck) und chemisch reines Sb_2O_3 (Kahlbaum). Bis zu mittleren molaren Sb_2O_3 -Gehalten blieben die Schmelzen leicht glasig, die Sb_2O_3 -reichen Schmelzen mußten jedoch abgeschreckt werden, da sie sonst zu leicht entglasten. Während ein Glas mit 31 Mol-% Sb_2O_3 noch farblos war, ergab eine Schmelze mit 50 Mol-% Sb_2O_3 bereits ein hellzitronengelbes Glas. Mit zunehmendem Sb_2O_3 -Gehalt wurde die Gelbfärbung etwas intensiver. Die Gläser dieses Systems sind chemisch wenig widerstandsfähig und werden schon durch Wasser angegriffen.

Tabelle 4. Das System $B_2O_3-Sb_2O_3$ im glasigen Zustand.

Gew.-% Sb_2O_3	Mol.-% Sb_2O_3	n_D	S_{20}^{40}	MV	MR	$\frac{MV_{gef.}}{MV_{addit.}}$
0·0	0·0	1·463	1·833	38·0	10·45	1·000
44·8 ²⁾	16·2	1·594	2·639	40·1	13·59	0·979
65·5 ²⁾	31·2	1·701	3·312	41·9	16·22	0·960
80·9 ²⁾	50·3	1·839	4·023	45·1	19·93	0·956
86·1 ²⁾	59·7	1·895	—	—	—	—
90·8 ²⁾	70·2	1·953	4·537	49·7	24·05	0·977
93·7 ²⁾	78·0	2·001	4·735	51·3	25·64	0·982
100	100	2·090	$\geq 5·179$	$\geq 56·3$	$\geq 29·76$	1·000
		$\pm 0·003$				

Tabelle 4 enthält die an den Gläsern dieses Systems erzielten Ergebnisse. Bei sämtlichen Gläsern wurde der Sb_2O_3 -Gehalt nach dem Erschmelzen durch Titration mit $\frac{1}{10}$ norm. $KBrO_3$ -Lösung bestimmt. Das spezifische Gewicht der Gläser wurde in Benzol gemessen³⁾.

Nach zahlreichen vergeblichen Bemühungen gelang es schließlich, auch reines Sb_2O_3 im glasigen Zustand zu erhalten. Hierzu wurde ein kleiner Streifen Platinblech an einem Ende zu einem flachen Keil umgefaltet, dieser mit Sb_2O_3 -Pulver teilweise gefüllt, dann in einer

¹⁾ Ta_2O_5 ist neuerdings von G. W. MOREY glasig erhalten worden; United States Patent Office (1939) Nr. 2150694. ²⁾ Analysiert. ³⁾ Die benutzten Molekulargewichte waren $B_2O_3=69·64$ und $Sb_2O_3=291·6$.

kleinen oxydierenden Flamme auf Rotglut erhitzt und das geschmolzene Sb_2O_3 mit dem Platinblech schnell in Quecksilber abgeschreckt. Hierbei blieb der dünnere Teil des Sb_2O_3 -Keiles glasig. Durch vielfaches Wiederholen dieses Vorganges und Auslesen der erstarrten Stücke unter dem Mikroskop wurde schließlich 0,1 g klares Sb_2O_3 -Glas erhalten. Die Lichtbrechung desselben wurde durch Einbetten in Piperin- SbJ_3 -Glas mit Hilfe der BECKESchen Linie bestimmt. Die Lichtbrechung des Piperin- SbJ_3 -Glases wurde hierfür nach der Methode der Minimalablenkung ermittelt. Das spezifische Gewicht wurde in Benzol bestimmt. Da die Glassplitter zum Teil wenige Bläschen enthielten, so dürfte das gemessene spezifische Gewicht trotz sorgfältigen Pulvers vermutlich etwas zu niedrig gefunden sein. Wie auf Grund der bereits erwähnten Gelbfärbung der B_2O_3 — Sb_2O_3 -Gläser zu erwarten war, ist das durch Abschrecken gewonnene reine Sb_2O_3 -Glas meist deutlich orangegelb. Bekanntlich verfärbt sich das bei gewöhnlicher Temperatur weiße Kristallpulver von Sb_2O_3 beim Erhitzen ebenfalls nach gelb.

Die Gelbfärbung des Sb_2O_3 -Glases entspricht mithin einem Unterkühlungszustand dieses Stoffes. In dieser Hinsicht verhält sich Sb_2O_3 ähnlich dem As_2O_3 , jedoch ist die Verfärbung beim Sb_2O_3 erheblich intensiver.

In den entglasten Partien des Sb_2O_3 -Glases konnten unter dem Mikroskop fast immer gleichzeitig Kriställchen sowohl des regulären Senarmontits als auch des rhombischen Valentinites beobachtet werden.

In Fig. 3 sind die an diesem System gewonnenen Meßergebnisse graphisch wiedergegeben. Während wir bei der Molrefraktion die erwartete strenge Additivität über das gesamte System finden (die Kurve der Molrefraktionen bildet eine Gerade), verrät die etwas

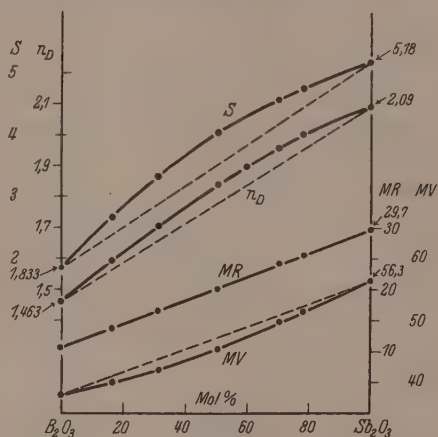


Fig. 3.

durchhängende Kurve der Molvolumina, daß bei den Gläsern dieser Reihe im Gegensatz zum System $B_2O_3-As_2O_3$, wenn auch keine starken, so immerhin deutlich erkennbare negative Packungseffekte auftreten. Bei 50·3 Mol-% Sb_2O_3 beträgt das Molvolumen des Glases nur 95·6 % des additiv berechneten (letzte Spalte der Tabelle 4). Hierin äußert sich offenbar der etwas basischere Charakter des Sb_2O_3 gegenüber dem As_2O_3 . Das Sb^{3+} übernimmt in diesen Gläsern höchstwahrscheinlich wenigstens teilweise die Rolle von in den Zwischenräumen des BO_3 -Gerüsts eingelagerten basischen Kationen.

Ebenso wie im System $B_2O_3-As_2O_3$ würde auch hier die Annahme von Sb_4O_6 -Molekülen in den Gläsern des Systems $B_2O_3-Sb_2O_3$ an der Linearität der Molrefraktionskurve nichts ändern, nur würde dann die Kurve einen zur x -Achse steileren Verlauf haben.

Wie im System $B_2O_3-As_2O_3$, so seien auch hier in Tabelle 5 die für diese Arbeit in Betracht kommenden Eigenschaften von reinem Sb_2O_3 zusammengestellt.

Tabelle 5. Eigenschaften von reinem Sb_2O_3 .
(Molekulargewicht 291·6.)

	n_D	n_D Mittel	S	MV	MR	Beobachter
Valentinit, rhombisch, stabil $> 573^\circ C$						
Natürl.	$\left\{ \begin{array}{l} \gamma = 2\cdot35 \\ \beta = 2\cdot35 \\ \alpha = 2\cdot18 \end{array} \right\}$	2·292	5·57	52·3	30·7	E. S. LARSEN, S. 211 ¹⁾
Künstl.	—	(2·292) (2·292)	5·76 p. 5·778 p.	50·6 50·5	(29·7) (26·6)	L. J. SPENCER ²⁾ BOULLAY ³⁾
Senarmonit, regulär, stabil $< 573^\circ C$						
Natürl.	—	2·087	5·2	56·1	29·6	E. S. LARSEN, S. 62 ¹⁾
Künstl.	—	(2·087)	5·19 p.	56·2	(29·6)	A. SIMON ⁴⁾
Künstl.	—	(2·087)	5·49 r.	53·1	(28·1)	A. SIMON ⁴⁾
Glas						
Künstl.	—	2·090	$\geq 5\cdot179$	$\leq 56\cdot3$	$\leq 29\cdot7$	E. KODES

Beim Sb_2O_3 ist der Unterschied zwischen den gefundenen Molrefraktionen der drei Phasen bedeutend geringer als beim As_2O_3 .

¹⁾ E. S. LARSEN, loc. cit. ²⁾ L. J. SPENCER, Mineral. Mag. 14 (1907) 331.

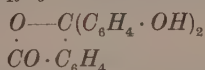
³⁾ BOULLAY, vgl. DOELTER, Handbuch der Mineralchemie, Bd. III 1. S. 761.

⁴⁾ A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. 165 (1927) 31 bis 40.

Auch hier dürfte ein Teil der abweichenden Werte durch chemische Verunreinigungen (bei den Mineralien) und durch die bekannten Schwierigkeiten bei der Herstellung definierter kristallisierter Sb_2O_3 -Präparate¹⁾ verursacht sein. Wie beim As_2O_3 so hat auch beim Sb_2O_3 das Glas eine Lichtbrechung, die etwas höher bzw. nahezu gleich ist der Lichtbrechung der niedriger brechenden Kristallmodifikation. Da ein Kristall normalerweise unter Ausdehnung, also unter Verminderung der Dichte und ebenso auch der Lichtbrechung schmilzt, so liegt die Vermutung nahe, daß das Sb_2O_3 -Glas in seinem Feinbau dem rhombischen Valentinit näher steht, als dem regulären Senarmontit. Der Valentinit ist nach M. J. BUEGER und ST. B. HENDRICKS²⁾ aus ebenen Sb_2O_3 -Netzen aufgebaut. Jedes O-Atom gehört gleichzeitig zwei Sb-Atomen an, so daß die einzelnen Sb_2O_3 -Netze eine Art Koordinationsgitter darstellen, in dem jedes Sb-Atom von drei nächsten O-Atomen umgeben ist. Falls also das Sb_2O_3 -Glas einen dem Valentinit ähnlichen Feinbau besitzt, so würde es ein Glas mit koordinationsähnlicher Struktur, also vergleichbar dem B_2O_3 -Glas, sein. Der Senarmontit ist dagegen analog dem regulären As_2O_3 , dem Arsenolith, aus Sb_4O_6 -Molekülen aufgebaut³⁾.

Gläser des Systems Piperin—Phenolphthalein.

Sowohl Piperin $C_{17}H_{19}O_3N$ als auch Phenolphthalein



lassen sich bekanntlich leicht glasig erhalten. Zur Herstellung der Gläser wurden die feingepulverten Komponenten quantitativ eingewogen, sorgfältig gemischt und die Mischung auf dem Sandbad bei möglichst niedriger Temperatur unter ständigem Rühren homogen geschmolzen. Von dem zähflüssigen Glas wurden auf einer Porzellanplatte kleine blasenfreie Perlen gegossen. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolgte in Wasser, in dem sich bei schnellem Arbeiten die Gläser nicht merklich änderten. Zur Bestimmung der Lichtbrechung wurde aus einer Perle durch schwaches Erwärmen zwischen zwei optisch planparallelen Glasplatten ein Prisma hergestellt und von diesen die Lichtbrechung nach der Methode der Minimalablenkung

¹⁾ Vgl. A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **165** (1927) 31 bis 40. ²⁾ M. J. BUEGER und ST. B. HENDRICKS, Z. Kristallogr. **98** (1938) 1 bis 30. ³⁾ EWALD, Handbuch der Physik, Bd. XXIV. S. 344. Vgl. auch O. HASSEL, Kristallchemie. Leipzig 1934. S. 96.

Tabelle 6. Das System Piperin—Phenolphthalein im glasigen Zustand.

Phenolphthalein		n_D	S_{20}°	v	MV	MR
Gew.-%	Mol.-%					
0	0	1.6846	1.192	0.839	239.3	90.9
15.0	13.66	1.6828	1.204	0.831	240.6	91.2
25.0	23.01	1.6802	1.220	0.820	240.0	90.7
40.0	37.41	1.6742	1.231	0.812	241.7	90.7
50.0	47.27	1.6691	1.237	0.808	243.0	90.7
60.0	57.35	—	1.253	0.798	242.6	—
70.0	67.65	1.6597	1.259	0.794	244.2	90.1
85.0	83.55	—	1.279	0.782	244.5	—
100	100	1.6446	1.295	0.772	245.7	89.0

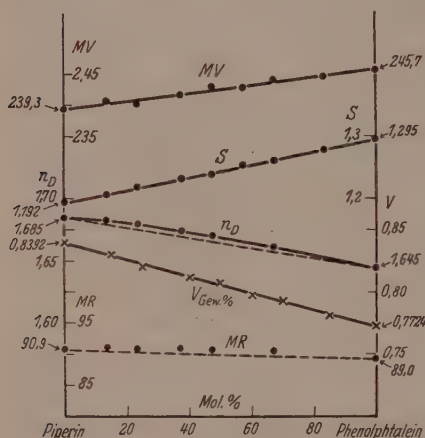


Fig. 4.

ermittelt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6 enthalten und in Fig. 4 abgebildet. Bei Gläsern aus typischen Molekülverbindungen, die miteinander nicht reagieren und sich auch sonst nicht beeinflussen, sollte im allgemeinen strenge Additivität sowohl der Molvolumina als auch der Molrefractionen vorhanden sein. Bei binären Glassystemen müßte sich die Additivität in der Linearität dieser Eigenschaften mit

der molaren Zusammensetzung äußern. Im System Piperin—Phenolphthalein ist die Additivität der Molvolumina innerhalb der vorhandenen Streuung der Meßwerte, wie aus der obersten Kurve der Fig. 4 zu ersehen ist, tatsächlich erfüllt. Noch deutlicher erkennt man die gute Additivität der Molvolumina auf der Kurve des spezifischen Volumens in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in Gewichtsprozenten (Kreuze), weil bei dieser Darstellung die an sich nur unbedeutende Streuung der gemessenen Werte nicht durch die großen Molekulargewichte der beiden Komponenten bei der Umrechnung auf Molvolumina künstlich vervielfältigt wird. Bei der Molrefraktion, die eine bedeutend empfindlichere physikalische Eigenschaft darstellt als das Molvolumen, macht

sich eine gerade noch außerhalb der Meßgenauigkeit liegende Abweichung von einer strengen Linearität bemerkbar; hier liegen die gefundenen Molrefraktionen der gemischten Gläser um ein geringes höher als die gestrichelt gezeichnete verbindende Gerade (unterste Kurve in der Fig. 4). Hieraus kann man schließen, daß Piperin und Phenolphthalein sich in ihren gemeinsamen Gläsern nicht vollkommen neutral zueinander verhalten, was bei ihrem chemischen Charakter auch nicht überraschen dürfte.

Verfasser fand für das spezifische Gewicht von glasigem Phenolphthalein bei 20° den Wert 1'295. G. TAMMANN und E. JENKEL¹⁾ geben für 16'8° den Wert 1'307 an. Die Differenz zwischen beiden Werten von 0'012 dürfte durch die verschiedenen Temperaturen und vielleicht auch durch Unterschiede in der Vorbehandlung der Gläser bedingt sein.

Gläser des Systems Piperin— SbJ_3 .

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt eine aus zwei organischen Molekülverbindungen bestehende Glasreihe behandelt worden ist, war es nicht uninteressant, auch ein Glassystem näher zu untersuchen, das sich aus einer organischen und einer anorganischen Komponente zusammensetzt. Solcherlei Gläser lassen sich aus chemischen und physikalischen Gründen nur in sehr beschränkter chemischer Auswahl erschmelzen. Aus der Mineralogie kennen wir bereits seit längerer Zeit Gläser aus Piperin mit einem Zusatz von SbJ_3 und AsJ_3 oder in neuerer Zeit auch mit SbJ_3 ohne AsJ_3 , die wegen ihres großen Lichtbrechungsbereiches (von $n_D = 1'685$ bis 2'09) oft zur Bestimmung hochlichtbrechender Mineralien und anderer Stoffe benutzt werden. Die Gläser des Systems Piperin— SbJ_3 sollen uns hier nunmehr als Beispiel solch einer organisch-anorganischen Glasreihe dienen.

Die Gläser wurden im Prinzip in derselben Weise, wie beim System Piperin—Phenolphthalein beschrieben, hergestellt. Gläser mit mehr als etwa 80 bis 82 Gew.-% bzw. 70 bis 73 Mol.-% SbJ_3 lassen sich auch bei schnellem Abkühlen kaum noch als vollkommen kristallfreie Gläser erhalten. Zugleich sind Gläser mit etwa 85 bis 90 Gew.-% SbJ_3 bereits nahezu undurchsichtig für Na-Licht; außerdem wird durch eine geringfügige Ausscheidung von SbJ_3 -Kriställchen die Lichtbrechung des restlichen Glases sehr erheblich erniedrigt. Aus diesen Gründen wurde von den Gläsern mit 85 und 90 Gew.-%

¹⁾ G. TAMMANN und E. JENKEL, Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929) 417.

SbJ_3 nur das spezifische Gewicht bestimmt, nicht aber auch die Lichtbrechung. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 7 zusammengestellt und in Fig. 5 wiedergegeben. Bei den gemessenen Werten der Lichtbrechung stellte sich heraus, daß sie ausgezeichnet

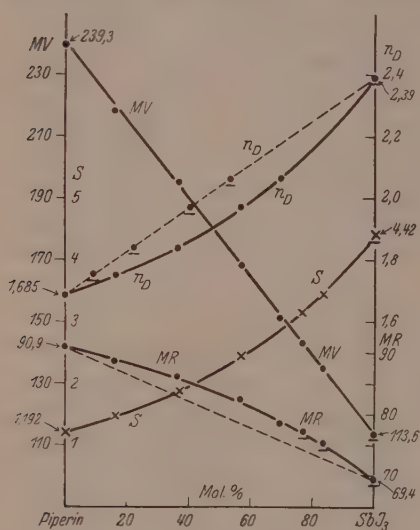


Fig. 5.

hergestellte weitere Piperin- SbJ_3 -Gläser, die in Tabelle 7 nicht aufgeführt sind, ergaben Lichtbrechungswerte, die sehr gut auf der berechneten gekrümmten n_D -Kurve lagen.

Tabelle 7. Das System Piperin- SbJ_3 im glasigen Zustand.

Gew.-% SbJ_3	Mol.-% SbJ_3	n_D	S_{20}°	v	MV	MR
0	0	1.6846	1.192	0.839	239.3	90.9
25.0	16.0	1.7460	1.466	0.682	218.0	88.4
50.0	36.2	1.8373	1.869	0.535	194.8	86.1
70.0	56.9	1.9705	2.440	0.410	168.0	82.3
80.0	69.4	2.060	2.893	0.346	150.9	78.4
85.0	76.6	(2.119)	3.148	0.318	143.5	77.2
90.0	83.6	(2.196)	3.46	0.289	134.9	75.5
100	100	(2.39)	(4.42)	(0.226)	(113.6)	(69.4)

Die gefundene Kurve der Molvolumina ergibt ausgezeichnet eine Gerade. Wir haben mithin auch bei diesen Gläsern, wie zu

erwarten war, strenge Additivität der Molvolumina über das gesamte System. Mit dem durch geringe Extrapolation erhaltenen Molvolumen von reinem SbJ_3 im glasigen Zustand (113.6 cm^3) und der oben ebenfalls durch Extrapolation annähernd ermittelten Lichtbrechung ($n_D \approx 2.39$) berechnen wir für reines glasiges SbJ_3 eine Molrefraktion von etwa 69.4 und ein spezifisches Gewicht von etwa 4.42 . Diese durch Extrapolation erhaltenen physikalischen Konstanten sind in Tabelle 7 eingeklammert.

Während die Molvolumenkurve bei dieser Glasreihe vollkommen geradlinig verläuft, zeigen die Molrefraktionen dieser Gläser eine deutliche Abweichung von der Additivität. Die gefundenen Molrefraktionen sind bei mittleren Konzentrationen um 3 bis 4% höher, als additiv berechnet wird. Die Ursache dieser Abweichung ist vermutlich in erster Linie beim SbJ_3 zu suchen, dessen verhältnismäßig leicht polarisierbaren Atome in den Piperin enthaltenden Gläsern offenbar eine Deformation erleiden.

Zusammenfassung.

Überblickt man nochmals die zahlreichen in dieser Arbeit behandelten binären und pseudobinären Glassysteme, so kann man folgendes feststellen.

Wie auf Grund der von ZACHARIASEN und WARREN aufgestellten Struktur von typischen Koordinationsgläsern, wie B_2O_3 , SiO_2 und Silicatgläsern, zu erwarten war, lassen sich bestimmte silicatische Glassysteme finden, bei denen infolge ihrer besonderen Struktur über das gesamte System strenge oder nahezu vollkommene Additivität der Molvolumina vorhanden ist. Bei diesen Mischungen treten also keine nennenswerten Packungseffekte auf.

Das Fehlen von solchen Packungseffekten ist besonders häufig bei Gläsern aus typischen Molekülverbindungen zu erwarten. Das als Beispiel untersuchte Glassystem Piperin—Phenolphthalein erbrachte eine Bestätigung dieser Erwartung.

Die Systeme B_2O_3 — As_2O_3 und B_2O_3 — Sb_2O_3 , von denen noch unbekannt ist, ob sie reine Koordinationsgläser bilden oder ob in ihnen teilweise isolierte As_4O_6 - bzw. Sb_4O_6 -Moleküle vorhanden sind, zeigen ebenfalls keine bzw. nur geringe Abweichungen von der Additivität der Molvolumina.

In den gemischten organisch-anorganischen Gläsern des Systems Piperin— SbJ_3 wurde strenge Additivität der Molvolumina über das ganze System gefunden.

Bei den Systemen $MgSiO_3$ — $CaSiO_3$, $CaAl_2Si_2O_8$ — $NaAlSi_3O_8$, Pb_2SiO_4 — $Pb_3(BO_3)_2$, $CaSi_2O_5$ — $Na_2Si_2O_5$ und $CaSiO_3$ — Na_2SiO_3 ¹⁾, die alle typische Koordinationsgläser liefern, und ebenso bei den Systemen B_2O_3 — As_2O_3 und B_2O_3 — Sb_2O_3 ist neben dem Fehlen von nennenswerten Packungseffekten zugleich auch strenge Additivität der Molrefraktionen innerhalb der gesamten Systeme vorhanden.

In den Systemen Piperin—Phenolphthalein und Piperin— SbJ_3 , die beide Gläser ohne jegliche Packungseffekte liefern, zeigt ersteres System zugleich auch nahezu Additivität der Molrefraktionen, während die Molrefraktionskurve im System Piperin— SbJ_3 eine deutlich zur x -Achse konkave Krümmung hat, die auf nicht unbeträchtliche Polarisierungseffekte hinweist.

¹⁾ Vgl. hierzu die II. Mitteilung des Verfassers.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 101: Jodderivate $X \cdot CH_2 \cdot J$.

Von

W. Bacher und J. Wagner.

(191. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 39.)

Es werden die RAMAN-Spektren der Jodderivate $X \cdot CH_2 \cdot J$ mit $X = Cl, Br, J, C_6H_5, H_2C:CH$ sowie das des Methylenchlorobromids mitgeteilt.

1. Methylenchlorobromid $Cl \cdot CH_2 \cdot Br$.

Die Substanz wurde nach HENRY¹⁾ aus Methylenchlorojodid (vgl. weiter unten) durch vorsichtiges Bromieren bei Zimmertemperatur hergestellt. Nachdem die berechnete Menge Brom verbraucht war, wurde noch auf 100° erwärmt. Nach dem Entfernen des ausgeschiedenen Jods mit wässriger Thiosulfatlösung wurde das Reaktionsprodukt noch einige Male mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und mehrmals fraktioniert. Kp_{760} 68° 3' bis 69° 9' (Lit. Kp_{760} 68° bis 69°); $n_{D,21'4} = 1.4860$.

Das Streuspektrum des Methylenchlorobromids ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die einzelnen Streulinien ν (in cm^{-1}) sind dabei der Reihenfolge nach numeriert eingetragen. Die Intensitäten I_1 bzw. I_2 beziehen sich auf die Aufnahmen Pl. 2919, m. F. C., $t=5$, Sp st., Ugd s. bis m. bzw. Pl. 2911, m. F., $t=10$, Sp st., Ugd m.

Die mit * gekennzeichneten Streulinien gehören zu einer Verunreinigung durch Methylenbromid. Nach unseren an Methylenbromojodid gewonnenen Erfahrungen dürfte es sich dabei nicht um eine durch die Belichtung bewirkte Umwandlung, sondern um ein bereits vorher entstehendes Nebenprodukt handeln, das sich vielleicht nur durch vielmaliges (und daher kostspieliges) Fraktionieren im Hochvakuum zur Gänze entfernen ließe.

Das Ergebnis der Infrarotmessungen EMSCHWILLERS und LECOMTES²⁾ stimmt bis auf die von uns nicht gefundenen Frequenzen

¹⁾ L. HENRY, J. prakt. Chem. (2) 32 (1885) 431. ²⁾ G. EMSCHWILLER und J. LECOMTE, J. Physique Radium Serie 7, Nr. 4 (1937) 130.

Tabelle 1. Methylenchlorobromid.

Nr.	I_1	I_2	ν	Zuordnung	Nr.	I_1	I_2	ν	Zuordnung
1	$d\ 4$	—	24477	$k - 228$	23	$d\ 3$	5	22361	$e - 577^*$
2	$d\ 1$	—	24284	$i - 232$	24	$b\ 12$	$b\ 12$	22336	$e - 602$
3	$d\ 1$	—	24123	$k - 582^*$	25	$d\ 1/2 - 1$	$d\ 0?$	22306	$g - 733$
4	6—7	—	24100	$k - 605$	26	$b\ d\ 1/2 - 1$	$d\ 0 - 1/2$	22271	$f - 724$
5	$d\ 2$	—	23978	$k - 727$	27	$b\ d\ 5$	$b\ d\ 5$	22210	$e - 728$
6	$d\ 2$	—	23911	$i - 605$	28	$b\ d\ 0 - 1/2$	—	21905	$e - 1033$
7	00	—	23791	$i - 725$	29	$d\ 0 - 1/2$	—	21853	$k - 2852$
8	$d\ 0$	—	23670	$k - 1035$	30	$d\ 2$	$d\ 1 - 2$	21810	$e - 1128$
9	$d\ 1/2$	—	23572	$k - 1133$	31	$d\ 7$	$d\ 1 - 2$	21720	$e - 1218$
10	$d\ 2 - 3$	$d\ 1$	23539	$e + 601$	32	$b\ d\ 4$	—	21651	$k - 2985$
11	$d\ 0 - 1/2?$	—	23510	$e + 572^*$	33	$d\ 0$	$d\ 0 - 1/2$	21592	$f - 1403$
12	$d\ 1 - 2$	—	23475	$k - 1230$	34	$d\ 5$	$d\ 4$	21533	$e - 1405\ (i)$
13	$d\ 4 - 5$	—	23294	$k - 1411$	35	00	$d\ 0$	21499	$e - 1439$
14	$d\ 1/2$	00—0	23264	$g + 225$	36	$d\ 0$	—	21462	$i - 3054$
15	$d\ 1/2$	$d\ 0 - 1/2$	23219	$f + 224$	37	$d\ 0$	—	20082	$e - 2856$
16	$d\ 8$	10	23165	$e + 227$	38	$d\ 0$	$d\ 0$	20010	$f - 2989$
17	$d\ 2$	2	23107	$e + 169^*$	39	4—5	5	19949	$e - 2989$
18	—	$1/2$	22817	$g - 222$	40	—	$1/2?$	19874	$e - 3064$
19	3—4	$d\ 4$	22768	$f - 227$	41	5	8	18083	$c - 225$
20	$b\ 12$	12	22712	$e - 170^*$	42	—	$d\ 1$	17867	$a + 602$
21	$d\ 1$	$1/2 - 1$	22436	$e - 226$	43	$d\ 5$	10	17707	$c - 601$
22	$d\ 3$	$d\ 3$	22391	$g - 603$					
				$f - 604$					

$\Delta\nu = 226\ (12),\ 603\ (b\ 12),\ 726\ (b\ 5),\ 1034\ (1/2),\ 1130\ (2),\ 1224\ (2),\ 1403\ (2),\ 1443\ (0?),\ 2854\ (0),\ 2986\ (5),\ 3054\ (b\ 4).$

bei 849 und 666 cm^{-1} mit unseren gut überein. Im Gebiet der $C \cdot Cl$ - bzw. $C \cdot Br$ -Valenzfrequenzen erhielten die beiden Autoren statt zwei vier Frequenzen, nämlich 602, 636, 666 und 724 cm^{-1} , deren Deutung ihnen Schwierigkeiten bereitet. Nach unseren Messungsergebnissen gehören nur $\Delta\nu = 602$ und 724 zu Grundschwingungen des Methylenchlorobromidmoleküls. $\Delta\nu = 636$ entspricht der antisymmetrischen Valenzschwingung im Methylenbromid, dessen symmetrische mit $\Delta\nu = 576$ möglicherweise (Fig. 5 der LECOMTESCHEN Arbeit gibt hierüber keine Auskunft) schon außerhalb des in diesem Falle erfaßten Meßbereiches liegt. Für die Absorptionsstelle $\Delta\nu = 666$ wissen aber auch wir keine Erklärung.

2. Methylenchlorojodid $Cl \cdot CH_2 \cdot J$.

Da die Darstellung der Verbindung aus Methylenjodid und Chlorjod nach SAKURAI¹⁾ zu geringe Ausbeuten lieferte, wurde die Substanz nach HENRY²⁾ aus äquimolaren Mengen Methylenchlorid und Natrium-

¹⁾ J. SAKURAI, J. chem. Soc. London 47 (1885) 198.

²⁾ L. HENRY, Ber.

dtsh. chem. Ges. 24 (1891) Ref. 74.

jodid in absoluter methylalkoholischer Lösung durch siebenstündiges Erhitzen auf 130° im Bombenrohr erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des Alkohols mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, danach mit Chlorcalcium getrocknet und nach der Entfärbung mit frisch reduzierten Kupferspiralen (in der Wärme) fünfmal fraktioniert. Kp.₇₆₀ 108.7° bis 109.3° (Lit. Kp. 109° bis 109.5°): $n_{D,17} = 1.5875$.

Tabelle 2. Methylenchlorojodid.

Nr.	I_1	I_2	ν	Zuordnung	Nr.	I_1	I_2	ν	Zuordnung
1	d 0	—	24323	i- 193	18	—	00	22775	f- 720
2	b 8	—	24175	k- 530	19	bd 1-2	bd 4	22220	e- 718
3	3	—	23986	k- 719 (s)	20	0	00	22137	e- 801
4	00	—	23581	g+ 542	21	00	00	21810	f- 1185
5	3	—	23521	k- 1184	22	1-2	3	21758	e- 1180
6	4	2	23469	e+ 531	23	5	—	21729	k- 2976
7	0	—	23331	i- 1185	24	—	00	21683	e- 1255
8	d 2	—	23310	k- 1395	25	d 1	—	21657	k- 3048
9	$\frac{1}{2}$	d 0	23186	f+ 191	26	2	2-3	21549	e- 1389
10	6	5	23135	e+ 197	27	0	0	19956	e- 2982
11	d 1	d 1-2	22800	f- 195	28	6	10	18116	c- 192
12	b 10	b 10	22746	e- 192	29	d $\frac{1}{2}$ -1	d 1-2	17861	b+ 533
13	00	—	22607	e- 331	30	8	b 12	17783	c- 525
14	—	00	22560	e- 378	31	$\frac{1}{2}$ -1	1	17595	c- 713
15	d $\frac{1}{2}$	0- $\frac{1}{2}$	22513	g- 526	32	3	3	17528	b+ 200
16	d 1-2	d 2	22467	f- 528	33	3	2-3	17463	a+ 198
17	b 12	b 12	22412	e- 526					

$\lambda \nu = 194$ (10), 331 (00?), 378 (00), 527 (12), 718 (b 4), 801 (0), 1183 (3), 1255 (00), 1392 (3), 2979 (5), 3048 (1).

Die Intensitätsangaben unter I_1 bzw. I_2 in der Tabelle 2 gehören zu den Aufnahmen Pl. 2855. m. F. C., $t=6$, Sp m. bis st., Ugd s. bzw. Pl. 2852, 2853, 2854, alle m. F., $t=5$ bis 10, Sp m. bis st., Ugd s. Da sich die Substanz bei Belichtung infolge Ausscheidens von Jod verfärbte, wurde sie alle 1 bis 2 Stunden mit metallischem Quecksilber durchgeschüttelt und sodann wieder der Aufnahme zugeführt.

3. Methylenbromojodid $Br \cdot CH_2 \cdot J$.

Das Methylenbromojodid wurde analog dem Methylenchlorobromid durch Bromieren von Methylenjodid nach HENRY (loc. cit.) gewonnen. Kp.₇₆₀ 137.8° bis 141.2° (Lit. Kp.₇₆₀ 138° bis 140°): $n_{D,19.8} = 1.6410$.

Die an den Aufnahmen Pl. 2874 und 2893 (beide m. F. C., $t=6$, Sp st., Ugd s. bis m.) geschätzten Linienintensitäten sind in Tabelle 3 in der Spalte I_1 , die von Pl. 2872 und 2892 (beide m. F., $t=10$,

Tabelle 3. Methylenbromojodid.

Nr.	I_1	I_2	I_3	ν	Zuordnung	Nr.	I_1	I_2	I_3	ν	Zuordnung
1	2	—	—	24562	$k-143$	36	00	—	$1/2$	22184	$e-754$
2	00	—	—	24395	$i-121^{**}$	37	—	—	0	22128	$e-810^*$
3	$1/2$	—	—	24370	$i-146$	38	—	00	0	22032	$e-906$
4	1	—	—	24216	$k-489^{**}$	39	00	—	0	21994	$e-944$
5	5	—	—	24186	$k-519$	40	—	0	0?	21918	$e-1020$
6	00	—	—	24126	$k-579^*$	41	0	00	$1/2$	21876	$e-1062$
7	$b2$	—	—	24090	$k-615$	42	—	—	0	21844	$e-1094^*$
8	0	—	—	24033	$i-483^{**}$	43	$b2$	$1/2$	3—4	21790	$e-1148$
9	$b3$	—	—	23997	$i-519 (k?)$	44	—	—	$1/2$	21748	$e-1190^*$
10	00	—	—	23935	$i-581^*$	45	6	—	—	21730	$k-2975$
11	$d1/2$	—	—	23899	$i-617$	46	—	$1/2$	$b2$	21717	$e-1221$
12	0	—	—	23637	$k-1068$	47	—	—	$b1/2$	21675	$e-1263^*$
13	2	0	$1/2$	23553	$g+514 (k, +e)$	48	$b1$	—	—	21652	$k-3053$
14	$1/2$	0	1—2	23511	$f+516$	49	—	—	0	21621	$f-1374$
15	5	3	5	23455	$e+517$	50	3	3	5	21567	$e-1371$
16	1	$1/2$	—	23422	$e+483^{**}$	51	—	—	3	21550	$e-1388^*$
17	3	—	—	23328	$k-1377$	52	1	—	—	21540	$i-2976$
18	3	2	2	23137	$f+142$	53	00	—	—	21460	$i-3056$
19	1	0	6	23108	$e+174^*$	54	—	—	0	21101	$e-2837$
20	8	10	9	23081	$e+143$	55	—	$1/2$	0	20011	$f-2984$
21	2?	—	—	22846	$f-149$	56	2	$1/2$	4	19959	$e-2979$
22	2	2	—	22817	$e-121^{**}$	57	2	2	3	19888	$e-3050$
23	10	10	12	22794	$e-144$	58	8	6	7	18161	$c-147$
24	2	1	7	22764	$e-174^*$	59	—	—	6	18134	$c-174^*$
25	0	$1/2$	—	22696	$e-242^{**}$	60	$1/2$	—	$d1$	17944	$b+616$
26	0	0	0?	22644	$e-294$	61	—	—	$1/2$	17902	$a+638$
27	$1/2$	0	$1/2$	22565	$e-373$	62	—	—	4	17848	$b+520$
28	$b2$	$b1/2$	$d2$	22520	$g-519$	63	$1/2$	—	—	17827	$c-481^{**}$
29	4	3	4	22479	$f-516$	64	10	8	$b16$	17788	$c-520$
30	4	4	00	22457	$e-481^{**}$	65	$1/2$	$1/2$	10	17730	$c-578^*$
31	$b14$	$b12$	$b16$	22422	$e-516$	66	4	4	5	17690	$c-618$
32	2	1	8	22364	$e-574^*$	67	—	—	4	17672	$c-636^*$
33	$b8$	$b5$	$b6$	22324	$e-614$	68	—	—	3	17499	$b+171^*$
34	0?	—	4	22300	$e-638^*$	69	4	4	4	17471	$b+143$
35	—	00	0	22234	$e-704$	70	$b4$	—	—	17403	$a+138$

$\Delta\nu = 144$ (11), 294 (0), 373 ($1/2$), 517 (b 14), 616 (b 6), 706 (0), 754 (0), 906 (00), 944 (00), 1020 (0?), 1065 (0), 1150 (b 3), 1221 (b 2), 1374 (b 4), 2833 (0?), 2978 (6), 3053 (2).

Sp m. bis *st.*, *Ugd s.* bis *m.*) in Spalte I_2 zusammengefaßt; in allen diesen Fällen war die Substanz bei herrschendem Druck destilliert worden. Die unter I_3 eingetragenen Intensitäten gehören dagegen zur Aufnahme Pl. 2918 (*m. F.*, $t=9$, *Sp st.*, *Ugd m.*), welche an einem bei vermindertem Druck (etwa 30 mm Hg) destilliertem Präparat gewonnen wurden. Wie das Spektrum zeigt, sind als Verunreinigung sowohl Methylenbromid (mit einem Stern bezeichnete Frequenzen), als auch Methylenjodid (mit zwei Sternen versehene Frequenzen) vorhanden; vergleicht man aber die Intensitätsangaben der Spalten I_2 und

I_3 , dann sieht man, daß im ersten Falle viel CH_2J_2 und wenig CH_2Br_2 vorhanden war, während im letzten Falle gerade das Umgekehrte eintritt. Da man demnach die Anteile der Verunreinigung durch entsprechende Vorbehandlung weitgehend beeinflussen kann, so ist anzunehmen, daß es nicht die Belichtung ist, die das Entstehen von CH_2J_2 und CH_2Br_2 bewirkt, und daß es somit gelingen müßte, das Präparat völlig rein darzustellen; hierauf wurde aber aus Ersparnisrücksichten verzichtet.

4. Methylenjodid CH_2J_2 .

Das käufliche Präparat wurde mit Quecksilber entfärbt, nach dem Abfiltrieren im Vakuum destilliert und dann ohne weiteres in der „Kreislaufapparatur“¹⁾ aufgenommen. Kp_{12} 67° bis 69° ; Kp_{760} $180^\circ 5'$ bis $183^\circ 5'$ (Lit. $Kp.$ 180°).

Aufnahmen: Pl. 2782 m. F., $t=8$ und Pl. 2783, m. F. C., $t=7$, Sp st., Ugd m. $\Delta\nu=120$ (15) ($\pm f, \pm e, c, +b$); 237 ($1/2$) (e); 365 (2) (e, c); 487 (15) (g, f, $\pm e, c$); 565 (b9) (e, c, $+b$); 714 ($1/2$) (e); 781 ($1/2$) (e); 964 (1) (e); 1026 (1) (e); 1104 (4) (e); 1130 (5) (e); 1350 (7) (g, f, e); 1429 (2) (e); 1571 (00) (e); 1665 (00) (e); 1754 (00) (e); 1885 (00) (e); 2970 (6) (f, e); 3091 ($1/2$?) (e).

5. Allyljodid $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot J$ (Kahlbaum).

Nach dem Schütteln mit Quecksilber und Abfiltrieren vom Quecksilberjodid wurde einmal über Hg destilliert; das Destillat wurde erneut mit Quecksilber und frisch reduziertem Kupferdraht behandelt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Filtrieren wieder destilliert. Kp_{760} 101° (Lit. $Kp.$ 102°). Während der Aufnahme in der „Kreislaufapparatur“ trat allmähliche Zersetzung ein, indem sich der Kolbeninhalt dunkel färbte und der im Siedekolben befindliche Kupferdraht stark angegriffen wurde. Aufnahme: Pl. 2862, m. F., $t=14$, Sp m., Ugd s.

$\Delta\nu=226$ (6) (e, c, $+b, +a$); 375 (6) (e, c, $+b, +a$); 490 (6) (e, c, $+b, +a$); 663 (5) (f, e, c); 932 (2) (e); 1150 (5) (g, f, e); 1180 (0?) (e); 1219 ($1/2$) (e); 1284 (1) (e); 1402 (1) (e); 1625 (3) (e).

6. Benzyljodid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot J$.

Die Substanz wurde in Anlehnung an die Angaben von MEYER²⁾ und KUMPF³⁾ aus Benzylchlorid und Kaliumjodid (in Alkohol gelöst)

¹⁾ L. KAHOVEC und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 123.

²⁾ V. MEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **10** (1877) 311. ³⁾ G. KUMPF, Liebigs Ann. Chem. **224** (1884) 126.

dargestellt. Nach einstündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade wurde das Benzyljodid mit Wasser gefällt, durch mehrfaches Ausschütteln mit warmen Wasser vom Alkohol befreit und schließlich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch Schütteln mit Quecksilber und frisch reduziertem Kupferdraht (bei mäßiger Erwärmung) vom Jod bzw. Jodwasserstoff befreit und im Vakuum destilliert. Kp_{14} 98° bis 102° ; $n_{D,17.2} = 1.6667$. Eine Aufnahme mit der „Kreislaufapparatur“ gelang nicht, da die Substanz ein dauerndes Destillieren nicht aushält. Bei der Aufnahme Pl. 2868, m. F., $t = 15$, Sp m. bis st., Ugd s., $n = 47$, mußte das Benzyljodid infolge seiner Verfärbung ungefähr alle 2 Stunden gewechselt werden.

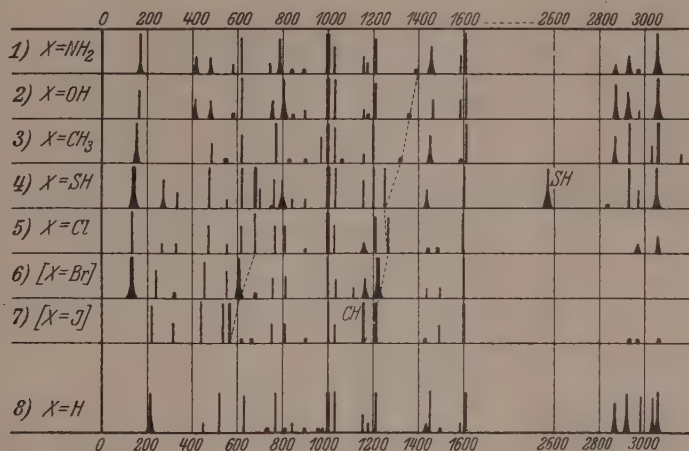
$\Delta\nu = 220$ (4) (f. e. c., $+b$, $-a$); 316 (2) (e. c); 436 (8) (f. e. c); 535 (7) (f. e. c); 565 (8) (f. e. c); 616 (1_2) (e. c); 660 (1_2) (e); 704 ($1_2?$) (e); 751 (b2) (e); 807 (2) (e); 905 (0) (e); 999 (6) (f. e); 1023 (2) (f. e); 1156 (8) (f. e); 1210 (10) (e); 1430 (0) (e); 1492 (2) (e); 1598 (8) (f. e); 2928 (0) (e); 2970 (1_2) (e); 3066 (0?) (e).

Die eingehende Diskussion der Spektren aller Dihalogenmethane, für die auch Polarisationsmessungen durchgeführt wurden, soll den Gegenstand einer eigenen Mitteilung bilden. Die an Allyl- und Benzyljodid gewonnenen Spektren fügen sich in die Reihe der an anderen einfachen Allyl- (vgl. Fig. 1 in Mitteilung 44¹⁾) und Benzylderivaten²⁾³⁾ erhaltenen Ergebnisse gut ein. Dies sei für den letztgenannten Fall durch Fig. 1 gezeigt.

Fig. 1 wäre im Gebiet der hohen Frequenzen noch zu ergänzen durch die NH_2 -Linien $\Delta\nu = 3307$ (b2), 3385 (0) in Spektrum 1 und durch die OH -Linie $\Delta\nu = 3414$ (sbr) in Spektrum 2. Für jene Substanzen, für welche die Substituentenangabe zu Beginn der Zeile geklammert ist, konnten keine Aufnahmen o. F. gemacht werden; in diesen Fällen ist also das CH -Valenzfrequenzgebiet unvollständig. Spektrum Nr. 8 gehört zu Toluol: es vertritt das Spektrum des Radikals $C_6H_5 \cdot CH_2$, in welches die Benzylspektren übergehen müßten, wenn man die Masse X nach ∞ und die Federkraft $f(CH_2 \cdot X)$ gegen Null gehend denkt. Wie stets, wenn die Variation des Substituenten nicht am Kern, sondern in der Seitenkette vorgenommen wird, ist

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 292. ²⁾ A. W. REITZ und W. STOCKMAIR, Mh. Chem. **67** (1935) 92 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1935) 666. ³⁾ L. KAHOVEC und A. W. REITZ,

Mh. Chem. **69** (1936) 363 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **145** (1936) 1033.

Fig. 1. Die RAMAN-Spektren der einfachen Benzylderivate $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot X$.

der Übergang nicht ganz durchsichtig. Trotzdem gewinnt man nicht den Eindruck, daß es die im Benzylderivat mögliche Verschwenkbarkeit des Substituenten ist, die diese Komplikation verursacht; dies bedeutet, daß trotz der „freien Drehbarkeit“ in der $C-CH_2-X$ -Gruppe, nur die beiden ununterscheidbaren ebenen Formen des Moleküls realisiert sind.

Im einzelnen sei noch bemerkt: Das Spektrum des Äthylbenzols fällt etwas aus der Reihe. Es fehlen Linien bei 400 und 800, dafür ist eine Linie bei 960 zu viel da. Im Spektrum Nr. 7 ($X=J$) liegt die tiefste zu erwartende Frequenz $\Delta\nu \sim 110$ bereits im Überstrahlungsgebiet der *Hge*-Linie. Im Spektrum Nr. 6 ($X=Br$) fallen bei $\Delta\nu \sim 600$ und $\Delta\nu \sim 1200$ offenbar je zwei Linien so nahe zusammen, daß sie nicht getrennt werden können.

Die im Allyljodid bei 1150, im Benzyljodid bei 1156 auftretende starke Linie — im letzteren Fall fällt sie mit einer Benzol- CH -Frequenz zusammen — möchten wir wieder jener CH -Schwingung zuordnen, bei der die H -Atome gegen den Substituenten schwingen und die in Mitteilung 96¹⁾ mit $\delta_1(CH)$ bezeichnet wurde.

Der eine von uns (W. BACHER) hat der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium zu danken.

1) L. KAHOVEC und J. WAGNER, loc. cit.

Die Absorptionsspektren des Permanganat-, Chromat-, Vanadat- und Manganations in Kristallen.

Von

J. Teltow.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 4. 39.)

Die Absorptionsspektren der Ionen MnO_4^- , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} und MnO_2^{2-} werden im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes an Mischkristallen mit nichtabsorbierenden Salzen untersucht.

I. Einleitung.

In einer früheren Arbeit¹⁾ war das sichtbare Absorptionsspektrum des Permanganations in Abhängigkeit von der Umgebung und der Kristallsymmetrie bei -253° ausführlich untersucht worden.

Im folgenden wird zunächst das experimentelle Material hinsichtlich der in (1) nur kurz gestreiften Ultraviolettabsorption und des Bandensystems II im roten Spektralgebiet vervollständigt. Weiterhin wird die Methode der verdünnten Mischkristalle auf die Ionen CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} und MnO_4^{2-} ausgedehnt, um das bisherige lückenhafte Material über die sichtbaren und ultravioletten Absorptionsspektren dieser Tetraederionen im festen Zustand zu ergänzen. Lediglich für CrO_4^{2-} liegt eine Untersuchung von SCHAUMANN²⁾ vor, in der die Ultraviolettabsorption dünner aufgedampfter Schichten von K_2CrO_4 bei -253° untersucht wurde.

Die Ionen CrO_4^{2-} und VO_4^{3-} beanspruchen deshalb im Zusammenhang mit MnO_4^- besonderes Interesse, weil sie die gleiche Elektronenanzahl besitzen. Daher sind von vornherein Analogien in ihren Spektren wahrscheinlich. Das Manganation MnO_2^{2-} unterscheidet sich vom MnO_4^- durch ein zusätzliches, unabgesättigtes Elektron.

¹⁾ J. TELTOW, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 397. Im folgenden mit „(1)“ zitiert. ²⁾ H. SCHAUMANN, Z. Physik **76** (1932) 106.

II. Experimentelles.

Zur Herstellung der Permanganate und ihrer Mischkristalle vgl. (1).

Für das Chromat- und Manganation wurde K_2SO_4 als farblose Komponente der Mischkristalle gewählt. Beim Verdunstenlassen einer wenig K_2CO_3 und K_2CrO_4 (aus CrO_3 und K_2CO_3 gewonnen) enthaltenden Lösung von K_2SO_4 entstanden große, schwach gelb gefärbte Mischkristalle $K_2(S, Cr)O_4$. Ähnlich wurden blaugrüne Mischkristalle $K_2(S, Mn)O_4$ durch Einengen einer stark alkalischen Lösung von K_2SO_4 und K_2MnO_4 (durch Reduktion von alkalischer $KMnO_4$ -Lösung mit $K_2S_2O_5$ hergestellt) im Exsiccator über $CaCl_2$ erhalten.

Als Einlagerungsmaterial für das Vanadation kamen vor allem die Phosphate und unter diesen das gut kristallisierende hexagonale $Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$ in Betracht, das sich auch im Ultraviolett als vollkommen durchlässig erwies. Das isomorphe $Na_3VO_4 \cdot 12 H_2O$ wurde durch Auflösen von V_2O_5 in heißer Natronlauge und Einengen der stark alkalischen Lösung in farblosen, leicht verwitternden Säulen erhalten.

Auf die Ermittlung der Richtungsabhängigkeit der Spektren wurde verzichtet, da orientierende Aufnahmen mit polarisiertem Licht dieselben Effekte zeigten, wie sie in (1) mitgeteilt wurden. Da sich Pulvermethoden im Ultraviolett wegen des großen Lichtverlustes verbieten, wurden die Kristalle daher lediglich in einer bequemen, jedoch kristallographisch definierten Orientierung (um überhaupt eindeutige Ergebnisse zu erhalten) an geeigneten Blenden befestigt und wie in (1), jedoch mit unpolarisiertem Licht auf den Spalt des Spektrographen abgebildet.

Die Aufnahmetechnik und Auswertung der Aufnahmen ist bereits in (1) beschrieben. Für das sichtbare Spektralgebiet wurde der Zeiß-Spektrograph durch einen Dreiprismen-Glasspektrographen von Steinheil (1:10) mit wesentlich größerer Dispersion ersetzt (50 Å/mm bei 7000 Å, 15 Å/mm bei 5000 Å).

Als Lichtquelle diente für das mittlere Ultraviolett bis etwa 2400 Å der Kohlebogen, dessen Strahlung zur Schwächung des sichtbaren Streulichtes im Spektrographen durch eine wenig $NiSO_4$ enthaltende $CoSO_4$ -Lösung gefiltert wurde. Im nahen Ultraviolett und Violett, wo die Cyanbanden lästig werden, wurde eine Osram-Wolfram-Wendellampe vorgezogen. Der benutzte Quarzspektrograph von Hilger hatte eine Öffnung 1:20 und eine Dispersion von 35 Å/mm bei 4000 Å (9 Å/mm bei 2500 Å). Es wurden Agfa-Isorapid-Platten verwendet.

III. Ergebnisse.

1. MnO_4^- in verdünnten Mischkristallen $K(Cl, Mn)O_4$.

a) Ultraviolettabsorption.

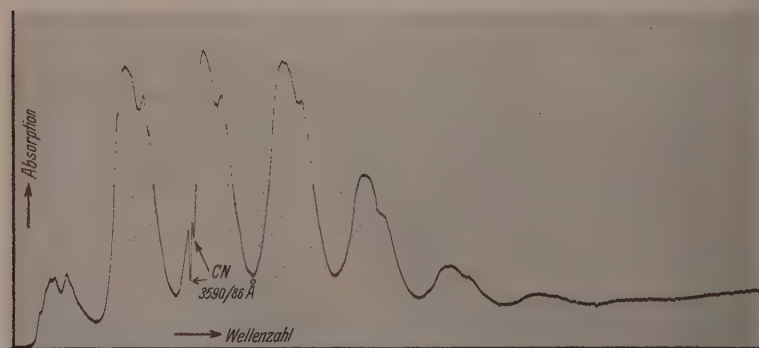
Tabelle 1 gibt die Wellenzahlen der Bandenmaxima in cm^{-1} , die Wellenzahldifferenzen, die Intensitäten [d. h. wie in (1) die relativen Werte des Absorptionskoeffizienten in den Maxima ohne Berücksichtigung der kontinuierlichen Absorption] sowie die Einordnung in Bandensysteme („Syst.“). Sehr schwache, unsichere Banden sind eingeklammert. $\perp c$ bedeutet, daß der elektrische Vektor $\perp c$, also $\parallel a$ und b schwingt.

Tabelle 1. $K(Cl, Mn)O_4$, $\perp c$.

System	Nr.	Int.	ν	$\Delta\nu$	System	Nr.	Int.	ν	$\Delta\nu$
I	8	1	23396	764		1	1.5	30723	754
	9	0.3	24160	[780]		2	6	31477	764
IV	1	0.3	24940	760	III	3	9.5	32241	758
	2	0.6	25700	760		4	10	32999	775
	3	0.8	26460	750		5	8.5	33774	747
	4	0.8	27210	720		6	6	34521	749
	5	0.5	27930	[1010]		7	3.5	35270	751
V	1	0.3	28940	670	(10)	8	2	36021	760
	2	0.3	29610	700		9	1	36781	(712)
	3	0.3	30310			(10)	0.5	37493	

 $\Delta\nu = 756$ α) Das Bandensystem III.

Am auffälligsten ist hier eine Folge von neun bis zehn äquidistanten Banden im Gebiet 30700 bis 37500 cm^{-1} (Photometerkurve, Fig. 1) mit gesetzmäßiger Intensitätsverteilung. Dieses Ban-

Fig. 1. $K(Cl, Mn)O_4$, Bandensystem III.

densystem werde mit III bezeichnet; es erinnert sehr stark an das Bandensystem I im grünen Spektralbereich. Gegenüber der in (1) erwähnten Messung bei 83° K ist nur eine sehr geringe Verschiebung um 7 cm^{-1} nach kurzen Wellen festzustellen. Eine Auflösung in Teilbanden (Feinstruktur) ist infolge der merklichen Verwaschenheit nicht erkennbar, doch sind die Banden 1 bis 4 deutlich unsymmetrisch (steilerer Abfall nach längeren Wellen wie beim Bandensystem I).

Die Gesamtintensität von III beträgt nur etwa $\frac{1}{10}$ derjenigen von I. Innerhalb der Bandensysteme ist ein deutlicher Unterschied

der Intensitätsverteilung festzustellen (Fig. 2); während bei I die zweite Bande die stärkste ist, liegt hier bei III das Intensitätsmaximum bei der vierten Bande. Hieraus folgt nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip, daß der zum angeregten Term von III gehörige Gleichgewichtsabstand größer sein muß als derjenige von I (Bindungslockerung mit zunehmender Anregung).

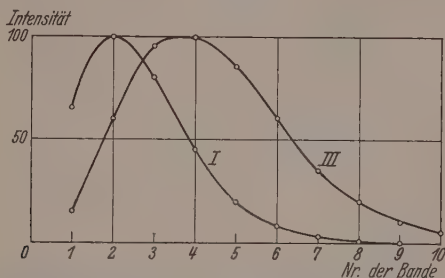


Fig. 2. Intensitätsverteilung in den MnO_4^- -Bandensystemen I und III. (Intensitäten von III 10fach vergrößert.)

β) Schwache Banden und kontinuierliche Absorption.

An stärker gefärbten Kristallen wurde gefunden, daß auch in dem Gebiet zwischen I und III, also im Violett und nahen Ultraviolett, noch diffuse Banden geringer Intensität auftreten (Tabelle 1). 23396 und 24160 gehören wegen ihrer Gestalt und Intensität eindeutig zu I. Die nun folgenden Banden ab 24940 cm^{-1} sind wesentlich diffuser als 24160 und daher zum Teil nur okular auf der Platte sichtbar. Zugleich überlagert sich eine nach kürzeren Wellen ansteigende kontinuierliche Absorption, die vielleicht auf Bandenüberlappung beruht. Deshalb liegt es nahe, hier ein neues Bandensystem IV anzunehmen. Schließlich sind die drei Banden ab 28940 cm^{-1} wieder etwas schmaler und passen auch wegen des großen Abstandes (1010 cm^{-1}) nicht zu den vorigen; daher sind sie hier zu einem System V zusammengefaßt.

Am kurzwelligen Ende von III setzt die auch schon vorher merkbliche kontinuierliche Absorption verstärkt ein, um nach kurzen Wellen zu immer mehr anzusteigen, so daß die Kristalle undurchlässig werden. Reines $KClO_4$ ist dagegen in diesem Gebiet noch vollkommen durchlässig. Dunkelviolette Mischkristalle mit $KMnO_4$ absorbieren daher das gesamte Ultraviolett; ihr Durchlässigkeitsmaximum liegt zwischen I und IV im Violett etwa bei 24500 cm^{-1} .

b) Rotabsorption (Bandensystem II)¹⁾.

In Ergänzung zu (1) wurden mit dem Steinheil-Spektrographen einige Mischkristalle nochmals im roten Spektralgebiet untersucht. Es zeigte sich, daß jeweils die langwelligste Linie, und nur diese, viel schärfer ist, als in (1) auf Grund der zu kleinen Dispersion des damals benutzten Spektrographen angegeben (Halbwertsbreite $H = 30 \text{ cm}^{-1}$) wurde. Vielmehr ergab sich für

$K(Cl, Mn)O_4, \parallel b$	$Ba((Cl, Mn)O_4)_2 \cdot 3 H_2O, \perp c$	$Li(Cl, Mn)O_4 \cdot 3 H_2O, \perp c$
$\nu = 14446$	14245	13767
$H = 8$	7	7 cm^{-1} .

Ebenfalls sind die relativen Intensitäten dieser Linien etwa drei- bis viermal größer, als in (1) (Tabelle 6 und Fig. 14) angegeben. Auf der Reproduktion Fig. 3 ist die Ausnahmestellung der langwelligsten

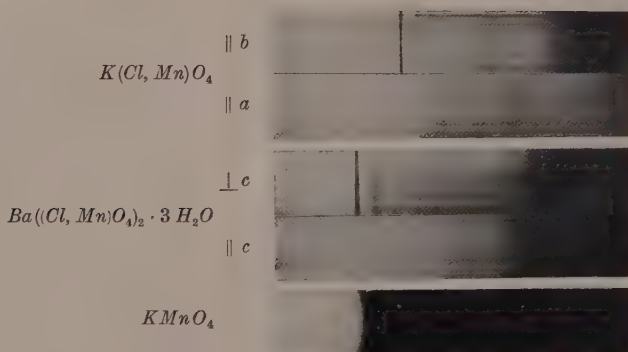


Fig. 3. Die scharfe langwellige Linie bzw. Kante im Bandensystem II des MnO_4^- .

Linie deutlich zu erkennen, die zudem immer nur in einer bestimmten Schwingungsrichtung auftritt. Alle anderen kürzerwelligen Linien und Banden sind vergleichsweise sehr diffus und schwach.

Es liegt sehr nahe, diese diffusen schwachen Linien wie bei den Nd^{3+} -Salzen²⁾ überlagerten Gitter- und Radikalschwingungen zuzuordnen, während die intensive scharfe Linie dem reinen Elektronenübergang entspricht. Dies würde zu der Konsequenz führen, daß in

¹⁾ Leider wurden in Physik. Ber. **20** (1939) 358 die Bezeichnungen I und II verwechselt. ²⁾ H. EWALD, Ann. Physik **34** (1939) 209.

den Schwingungsrichtungen, in denen die scharfe Linie fehlt, ein Elektronensprung nur in Kombination mit einer Schwingung erfolgen kann¹⁾. Diese Art von Richtungsabhängigkeit wäre dann eine Vorstufe zu dem extremen, an $\text{Na}(\text{Cl}, \text{Mn})\text{O}_4$ (1) beobachteten Fall, in dem in einer Schwingungsrichtung ganze Bandensysteme fehlen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang noch die Feststellung, daß in der Schwingungsrichtung, in der die scharfe Linie auftritt, der elektrische Vektor stets senkrecht steht auf dem Haupt-Symmetrieelement des verzerrten MnO_4^- -Tetraeders²⁾. In KClO_4 steht die b -Achse nämlich \perp zur Symmetrieebene des MnO_4^- ; im Ba - und Li -Salz ist c die 3-zählige Achse der trigonalen MnO_4^- -Pyramide. Die Auswahlregeln, die die scharfe Linie in den anderen Richtungen verbieten, sind also offenbar durch die Molekülsymmetrie bedingt.

Reines KMnO_4 zeigt in dünner Schicht einige diffuse rote Absorptionsbanden. An Kristallen größerer Schichtdicke (0.2 mm), die bei Zimmertemperatur völlig undurchlässig sind, wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß sie bei -253° das langwellige Rot durchlassen. Die Absorption beginnt nämlich erst in einer scharfen Kante bei 14250 cm^{-1} , die beinahe an Röntgenabsorptionskanten erinnert (Fig. 3). Auch hier im reinen Permanganat ist also trotz der Resonanzwechselwirkung (1) die langwelligste Absorptionsfrequenz scharf definiert. Lichtquanten geringerer Energie werden nicht absorbiert, während alle Lichtquanten höherer Energie sich in Elektronenanregung + Schwingungsenergie umsetzen. Daß KMnO_4 bei Zimmertemperatur undurchlässig ist, beruht auf der Rotverschiebung und dem gleichzeitigen Diffuswerden der Kante infolge der Temperaturbewegung; vielleicht kommt noch eine Grundtermaufspaltung hinzu.

Hieraus folgt weiter, daß das MnO_4^- -Ion im nahen Ultrarot nicht merklich absorbieren kann, da ein derartiger Elektronenübergang wieder zu einem weit nach Rot hineinreichenden Bandensystem Anlaß geben würde. Dann könnte aber KMnO_4 in dickeren Schichten nicht rot durchlässig sein. Wahrscheinlich ist also der dem Bandensystem II zugrunde liegende Elektronensprung der kleinste im MnO_4^- überhaupt mögliche.

¹⁾ Eine ähnliche Erscheinung hat K.-H. HELLWEGE an den Elektronenschwingungsspektren des $\text{Zn}-\text{Nd}$ -Doppelnitrats gefunden (Z. Physik im Druck).

²⁾ (1), Tabelle 1, S. 399; ferner Strukturberichte der Z. Kristallogr.

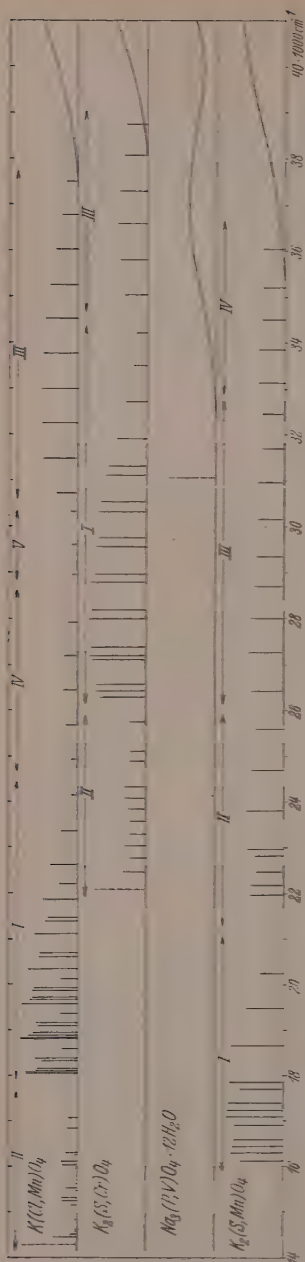


Fig. 4. Sichtbare und Ultraviolett-Absorption der Ionen MnO_4^- , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} und MnO_3^{2+} in verdünnten Mischkristallen. Gestrichelt: Langwellige Absorptionskanten in $KMnO_4$, K_2CrO_4 und $NH_4VO_3 \cdot 12H_2O$.

c) Übersicht.

In Fig. 4 überblicken wir nochmals das gesamte Absorptionsspektrum des MnO_4^- in $KClO_4$ (Richtungsmittelung. Intensitäten im logarithmischen Maßstab). Fig. 5 gibt ein Elektronentermschema.

Wir haben im wesentlichen zwei Typen von Bandensystemen zu unterscheiden. Der erste Typ, zu dem I und III gehören (bei IV

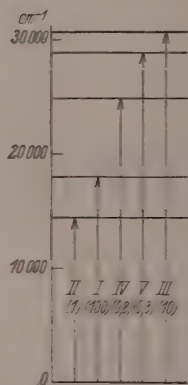


Fig. 5. Termschema des MnO_4^- -Ions mit relativen Übergangswahrscheinlichkeiten.

und V ist die Zuordnung wegen der Verwaschenheit nicht sicher), zeichnet sich durch große Intensität und streng periodische Wiederholung der Feinstruktur aus, die auf dem Vorherrschen der total-symmetrischen Schwingung beruht. Den zweiten Typ (Bandensystem II) kennzeichnet dagegen ein wesentlich komplizierterer Aufbau und geringere Intensität. Die langwelligste Bande besitzt eine

verwickelte, stark richtungsabhängige Feinstruktur, die Periodizität ist schlecht ausgeprägt. Vermutlich liegt hier ein unsymmetrischer Elektronensprung vor, bei dem neben der Pulsation auch noch andere Schwingungen angeregt werden¹⁾. Allerdings ist zu betonen, daß in starken Kristallfeldern [siehe NaClO_4 in (1)] die Unterscheidung der beiden Typen zum Teil hinfällig wird.

Das Bandensystem II weist die schärfsten Linien auf: I ist weniger scharf, bei III fehlt bereits jegliche Feinstruktur, dann folgt nur noch ein Kontinuum. Die Aussage, daß die Banden innerhalb eines Systems nach kürzeren Wellen immer diffuser werden, läßt sich also auch auf die langwelligsten Banden verschiedener Systeme übertragen. Dies erklärt sich aus der mit steigender Anregung zunehmenden Bindungslockerung und Störung der Terme durch die Umgebung. Bei hinreichender Anregung tritt schließlich Dissoziation ein.

2. CrO_4^{2-} in verdünnten Mischkristallen $\text{K}_2(\text{S}, \text{Cr})\text{O}_4$.

Tabelle 2 gibt die Meßergebnisse. Das Licht fällt hier senkrecht durch die groß ausgebildete Fläche (101) ein, d. h. der elektrische Vektor steht \perp [101].

Tabelle 2. $\text{K}_2(\text{S}, \text{Cr})\text{O}_4$, \perp [101].

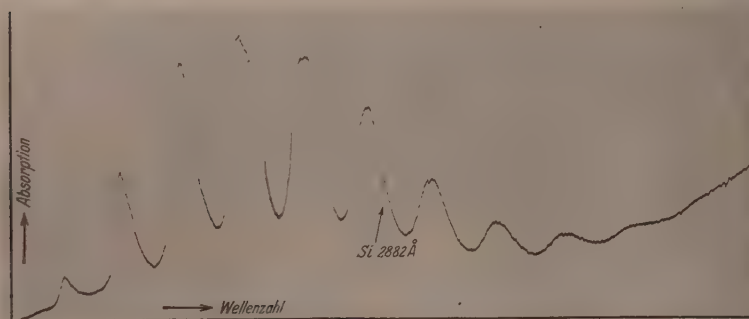
Syst.	Nr.	Int.	ν	$\Delta\nu$	Syst.	Nr.	Int.	ν	$\Delta\nu$
II	1	{	2	22480	I	4	{	82	28775
			1	22780				60	28945
			2	23060				42	29544
			1	23300				30	29734
	2	{	1	23590		6	{	32	30323
			1	23850				25	30524
			2	24080				14	31113
			2	24340				12	31311
	3	{	1	24890		8	{	5	31893
			1	25110				2	32703
	4	{	1	25750		(10)	{	1	33497
I	1	{	30	26308	III	(11)	{	0.5	34200
			40	26437					
			38	26578					
			76	27109					
	2	{	94	27197		{	{	2	35041
			82	27371				3	35802
			100	27986				4	36583
			70	28163				3	37302
	3	{						5	38081
								2	38081
								1.5	38726

$\Delta\nu = 785$

¹⁾ G. HERZBERG und E. TELLER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 410. Dasselbe ist für einen verbotenen Elektronenübergang der Fall; auch diese Möglichkeit bleibt also für II offen. Kürzlich haben H. SPONER und Mitarbeiter (J. chem.

a) Das Bandensystem I.

Am intensivsten ist eine Folge von elf äquidistanten Banden im nahen Ultraviolett (26300 bis 33500 cm^{-1}), die wegen ihrer Analogie zum Bandensystem I des MnO_4 ebenfalls mit I bezeichnet werden sollen (Photometerkurve Fig. 6). Der mittlere Bandenabstand beträgt 783 cm^{-1} ; die Intensität ist gesetzmäßig verteilt und erreicht in der dritten Bande ihr Maximum, das hier wie beim MnO_4^- willkürlich gleich 100 gesetzt wird. Ferner ist eine deutliche Aufspaltung in Teilbanden (Feinstruktur) vorhanden, die bis zur siebenten Bande verfolgt werden kann.

Fig. 6. $\text{K}_2(\text{S}, \text{Cr})\text{O}_4$, Bandensystem I.

Von demselben Bandensystem hat SCHAUMANN (loc. cit.) die acht langwelligen Banden an dünnen K_2CrO_4 -Schichten gefunden; sie gibt für die langwelligste Bande $\nu = 25800 \text{ cm}^{-1}$ an. Hiergegen sind demnach die Banden im Mischkristall um etwa 650 cm^{-1} nach kurzen Wellen verschoben, ganz ähnlich wie im Falle KMnO_4 und $\text{K}(\text{Cl}, \text{Mn})\text{O}_4$ in (1) (Violettverschiebung 430 cm^{-1}). Auch hier zeigt sich wieder die Überlegenheit der Methode der verdünnten Mischkristalle, denn die Banden sind hier viel schmäler und besser getrennt und zeigen eine Feinstruktur, die in K_2CrO_4 fehlt.

Physics 7 (1939) 207) das Spektrum des gasförmigen und festen Benzols unter dieser Annahme diskutiert. Sie fanden, daß der in diesem Falle streng verbotene Übergang $0 \rightarrow 0$ (reiner Elektronensprung) im Gas fehlt, aber im festen Zustand unter dem Einfluß des Kristallfeldes auftritt. Es ist naheliegend, auch die scharfe langwellige Linie von II in diesem Sinne aufzufassen, denn dann ist plausibel, daß diese erst durch das Kristallfeld „hervorgerufene“ Linie große Anisotropieeffekte zeigt, d. h. hier in gewissen Schwingungsrichtungen überhaupt fehlt.

b) Schwache Banden und kontinuierliche Absorption.

Genau so wie das Bandensystem I von MnO_4^- im Roten von einem schwachen System II flankiert wird, liegt auch auf der langwelligen Seite von I CrO_4^{2-} eine Gruppe II schwacher Banden, die bis ins Violette (22480 cm^{-1}) reichen und die gelbe Farbe des Chromations bedingen. Diese Banden sind sehr diffus und von einer nach kürzeren Wellen zunehmenden kontinuierlichen Absorption überlagert; der Bandenabstand ist uneinheitlich. Eine scharfe langwellige Linie konnte bei der gewählten Orientierung nicht gefunden werden; wahrscheinlich wirkt sich die im Vergleich zu II MnO_4^- hier etwa 50 % größere Energie des angeregten Terms so ungünstig auf die Linienschärfe aus. Ebenso hat ja auch I CrO_4^{2-} bei weitem nicht die Schärfe von I MnO_4^- ($H=70$ bzw. 35 cm^{-1}), ja ist in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur sogar völlig strukturlos. Bemerkenswerterweise gibt aber K_2CrO_4 in größerer (1 mm) Schichtdicke wieder eine ziemlich scharfe Absorptionskante bei 22088 cm^{-1} , genau so wie $KMnO_4$.

An das kurzwellige Ende von I CrO_4^{2-} schließt sich ein weiteres sehr diffuses Bandensystem III an (Tabelle 2), das schließlich in der immer stärker ansteigenden kontinuierlichen Absorption verloren geht. Es läßt sich IV MnO_4^- zuordnen. Von SCHAUMANN ist es nicht untersucht worden, macht sich aber im Lösungsspektrum¹⁾ durch ein breites Absorptionsmaximum bei 2750 Å bemerkbar.

c) Übersicht.

Die gemessenen Maxima sind in Fig. 4 aufgetragen. Eine Absorption des CrO_4^{2-} mit Elektronenanregung im Ultrarot ist unwahrscheinlich. Der Vergleich mit dem MnO_4^- -Spektrum ergibt also bei der erwähnten Zuordnung eine Verschiebung nach kürzeren Wellen von etwa 8000 cm^{-1} , während zugleich die Kernladung des Zentralions abnimmt. Wir haben also hier bei den isoelektronischen Molekülonen MnO_4^- und CrO_4^{2-} eine ähnliche Gesetzmäßigkeit, wie sie der spektroskopische Verschiebungssatz von SOMMERFELD und KOSSEL für Atomionen ausspricht, nur mit dem Unterschied, daß bei diesen mit abnehmender Kernladung die Spektren nach längeren Wellen rücken.

3. VO_4^{3-} in verdünnten Mischkristallen $Na_3(P, V)O_4 \cdot 12H_2O$.

Da gegenüber CrO_4^{2-} die Kernladung wieder um 1 abnimmt, ist nach dem Vorhergehenden zu vermuten, daß das Vanadation nur im

¹⁾ H. FROMHERZ, Z. physik. Chem. (B) 1 (1928) 301.

Ultraviolett absorbiert. Dies ist tatsächlich der Fall, nur besteht gegen CrO_4^{2-} und MnO_4^- der Unterschied, daß die Absorption trotz Verdünnung und tiefer Temperatur völlig kontinuierlich ist.

Es wurde gefunden, daß Mischkristalle hinreichender Konzentration ab 32300 cm^{-1} und reines $Na_3VO_4 \cdot 12 H_2O$ in 2 mm Schichtdicke ab 31050 cm^{-1} das gesamte Ultraviolett absorbieren. Hierbei ist der Einsatz der Absorption im Mischkristall sehr verwaschen und daher nur ungenau angebbbar, im reinen Vanadat dagegen viel besser definiert (vgl. K_2CrO_4 und $KMnO_4$). Weitere Aufnahmen mit Mischkristallen zunehmender Verdünnung zeigten, daß die kontinuierliche Absorption bei ungefähr 37100 cm^{-1} ein Maximum erreicht, von wo ab sie wieder sinkt, und zwar bis zu einem Minimum bei 40500 cm^{-1} (Fig. 4). Von dort ab steigt sie nach kürzeren Wellen weiter stark an. Derselbe Verlauf der Absorption zeigt sich auch an alkalischer Vanadatlösung¹⁾. Hier beobachtet man ein breites Maximum bei 36400 und ein Minimum bei 41700 cm^{-1} .

Das Fehlen jeglicher Bandenstruktur beim VO_4^{3-} kann wie die größere Verwaschenheit des CrO_4^{2-} -Spektrums im Vergleich zu dem des MnO_4^- wieder durch die große Anregungsenergie erklärt werden, die einen tiefen Eingriff in die Elektronenhülle darstellt und das Ion in starkem Maße den Umgebungsfeldern ausliefert. Ordnet man unter der Annahme gleicher Elektronenkonfiguration versuchsweise das erste Maximum des VO_4^{3-} dem Bandensystem II von CrO_4^{2-} und MnO_4^- , das kurzwellige Absorptionsgebiet dem Bandensystem I zu, so ergibt sich aus den „Kanten“ von K_2CrO_4 und $Na_3VO_4 \cdot 12 H_2O$ eine Verschiebung von etwa 9000 cm^{-1} , und zwar wieder mit abnehmender Kernladungszahl nach kürzeren Wellen.

4. MnO_4^- in verdünnten Mischkristallen $K_2(S, Mn)O_4$.

Vergleiche Tabelle 3. Das intensive Bandensystem I im Gelben war bereits in (I) erwähnt worden. Es besteht nur aus fünf bis sechs äquidistanten Banden mit markanter Feinstruktur.

Außerdem absorbieren die Kristalle im Violett und Ultraviolett, und zwar wurde eine große Anzahl schwacher diffuser Banden gefunden. Nur die langwelligste bei 22200 cm^{-1} weist eine angedeutete Aufspaltung auf. Die überlagerte kontinuierliche Absorption, die sich mindestens zum Teil durch Bandenüberlappung erklärt, erreicht an den Stellen 23800 , 30200 und 34500 cm^{-1} ein Maximum und

¹⁾ G. JANDER und TH. ADEN, Z. physik. Chem. (A) **144** (1927) 197.

Tabelle 3. $K_2(S, Mn)O_4$, $\perp [101]$.

Syst.	Nr.	Int.	ν	$\Delta\nu$	Syst.	Nr.	Int.	ν	$\Delta\nu$
I	1		20	16125	II			22970	850
			60	15315				23820	880
			55	16465				24700	900
			50	16615				25600	830
	2		40	16915				26430	850
			100	17103				27280	720
			90	17245				28000	690
			85	17395				28690	650
	3		20	17709				29340	820
			90	17876				30160	780
	4		60	18680				30940	750
			10	19480				31690	750
	(6)		3	20250				32440	680
								33120	730
								33850	650
II	1		6	21970	IV			34500	690
			6	22180				35190	840
			3	22470				36030	
			4	22820					

 $\Delta\nu = 791$

790

steigt von 36000 ab weiter stark an. Dies spricht dafür, daß man mehrere Elektronenübergänge zugrunde legen muß; entsprechend sind in Tabelle 3 die Ultraviolettbanden versuchsweise zu Systemen II, III und IV zusammengefaßt. Die Bandenabstände schwanken stark, indessen ist die Meßgenauigkeit gering.

Die in (1) erwähnte starke Farbänderung beim Abkühlen beruht darauf, daß die subjektive Mischfarbe (Rot + Grünblau) des durchgelassenen Lichtes sehr empfindlich ist gegen relative Intensitätsänderungen der Komponenten. Deshalb erscheinen sowohl bei tiefen Temperaturen (Violettverschiebung des Bandensystems I) wie auch im Lampenlicht bei Zimmertemperatur die Kristalle infolge überwiegendem Rotanteils nicht mehr blaugrün, sondern mehr rötlich-amethystfarben.

IV. Diskussion.

Im folgenden werden die gefundenen Ergebnisse kurz vom Standpunkt der chemischen Bindung diskutiert, und zwar vorerst unter Beschränkung auf die Ionen MnO_4^- , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} und die in der nächsthöheren Zeile des periodischen Systems stehenden ClO_4^- , SO_4^{2-} und PO_4^{3-} .

Diese Molekülonen können zunächst versuchsweise aus Atomionen mit Edelgaskonfiguration („Achterschale“ s^2p^6) in rein polarer Bindung zusammengesetzt gedacht werden, z. B. MnO_4^- aus Mn^{7+} (Konfiguration $3s^23p^6$) und $4O^{2-}$ ($2s^22p^6$), ebenso SO_4^{2-} aus S^{6+} ($2s^22p^6$) und $4O^{2-}$. Was die Größenverhältnisse in diesem Modell

anbelangt, so ergibt sich eine fast vollkommene Umhüllung und Abschirmung des Zentralions gegen die Umgebung, da die O^{2-} -Ionen einen wesentlich größeren Radius besitzen als dieses (z. B. S^{6+} : 0.29 \AA , Mn^{7+} : 0.46 \AA , O^{2-} : 1.40 \AA)¹⁾. Dieses einfachste polare Modell würde die chemische Stabilität und das Fehlen eines echten (temperaturabhängigen) Paramagnetismus erklären; es ist aber so nicht einzusehen, warum z. B. ClO_4 im Sichtbaren und nahen Ultraviolett im Gegensatz zu MnO_4 nicht absorbiert. Diese Tatsache hängt offenbar eng damit zusammen, daß Mn , Cr , V (aber nicht Cl , S , P) „Übergangselemente“ sind, d. h. eine durch die Valenzelektronen abgeschirmte, nicht voll aufgefüllte Schale (hier $3d$) besitzen, die auch für die linienhafte Absorption der normalen Kationen verantwortlich ist. Im polaren Modell sind aber gerade die $3d$ -Elektronen des Zentralatoms samt den $4s$ -Elektronen durch die hohe Ionisierung restlos abgebaut. Die rein polare Bindung scheidet für unsere Deutung also aus.

Näher kommt man dem Tatbestand offenbar von der Seite der homöopolaren Bindung her. Leider ist eine strenge quantenmechanische Berechnung nicht möglich, und man muß sich daher mit den Näherungsmethoden von PAULING²⁾ und MULLIKEN³⁾ begnügen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. In beiden Theorien werden die Eigenfunktionen des Moleküls durch Atomeigenfunktionen angenähert, also die Verhältnisse durch die gewöhnlichen Atomquantenzahlen beschrieben. Es ergibt sich so das für unser Problem wesentliche Resultat, daß z. B. im MnO_4 die $3d$ -Schale des Zentralatoms teilweise mit Elektronen besetzt ist, die im Grundzustand derart mit den Schalen der Sauerstoffionen geteilt werden müssen, daß kein gewöhnlicher Paramagnetismus entsteht.

Damit ergibt sich aber gerade die gesuchte Möglichkeit von Elektronenübergängen innerhalb der $3d$ -Schale, die durch die vier großen O -Ionen vorzüglich abgeschirmt ist. Daher sind scharfe Linien wie bei den seltenen Erden zu erwarten, die in Kombination mit den Molekülschwingungen zu Bandensystemen Anlaß geben. Jedenfalls kann behauptet werden, daß der „Übergangscharakter“ des Zentralatoms, d. h. die Existenz einer nicht abgeschlossenen Schale, auch in der strengen Elektronenkonfiguration des Molekülsions irgendwie er-

1) L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 765. 2) L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1367. J. H. VAN VLECK und A. SHERMAN, Rev. mod. Physics **7** (1935) 167. 3) R. S. MULLIKEN, Physic. Rev. **40** (1932) 55.

halten bleibt und mit der Absorption im Sichtbaren und Ultraviolett eng zusammenhängt.

Ein Blick auf die höheren Perioden des periodischen Systems zeigt, daß sich hier ähnliche Verhältnisse wiederholen. So ist von MoO_4^{2-} und WO_4^{2-} , den Homologen des Chromations, bekannt, daß sie in wässriger Lösung das Ultraviolett ab 2800 Å (35700 cm^{-1}) bzw. 2500 Å (40000 cm^{-1}) kontinuierlich absorbieren¹⁾. Im Zentralatom ist hier die 4 *d*- bzw. 5 *d*-Schale unvollständig; die zunehmende Ordnungszahl (wachsender Ionenradius) scheint hier eine Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen zu bedingen, eine Regel, die auch für die siebente und achte Spalte des Periodischen Systems gilt. Denn bei ReO_4^- beginnt die Absorption mit 3150 Å (31740 cm^{-1}) und bei den gasförmigen RuO_4 und OsO_4 mit 4100 Å (24400 cm^{-1}) bzw. 31244 cm^{-1} ²⁾. Nur das mit WO_4^{2-} homologe UO_4^{2-} bildet eine Ausnahme von dieser Regel, da es bereits im Blau absorbiert. Dies liegt vielleicht daran, daß hier neben der unvollständigen 6 *d*-Schale die Schalen 5 *f* und 5 *g* vollständig unbesetzt sind. Für die isoelektronischen Molekülonen einer Horizontalreihe gilt andererseits wieder der Verschiebungssatz: Verschiebung nach kürzeren Wellen mit abnehmender Kernladung, d. h. zunehmendem Radius des Zentralions. — Für die zu PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- homologen Ionen scheint wegen des lückenhaften experimentellen Materials eine Diskussion verfrüht.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang noch die Tatsache, daß der temperaturunabhängige Paramagnetismus der erwähnten Ionen der Übergangselemente zur Absorption in enger Beziehung steht³⁾. Nach Anbringen der Diamagnetismuskorrektur ergibt sich nämlich, daß er um so größer ist, je langwelliger die Absorption einsetzt. Dies steht in bestem Einklang zur Theorie von VAN VLECK⁴⁾.

Das zusätzliche Elektron des Manganations MnO_4^{2-} gibt zu normalem temperaturabhängigem Paramagnetismus Anlaß⁵⁾. Analoge, durchweg stark gefärbte Ionen der benachbarten Übergangselemente sind FeO_4^{2-} , ReO_4^{2-} , RuO_4^{2-} , RuO_4 , OsO_4^{2-} . Wahrscheinlich besetzen in

¹⁾ G. JANDER und H. WITZMANN, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933) 318. G. JANDER, D. MOJERT und TH. ADEN, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 147.

²⁾ J. F. H. CUSTERS, Physica **4** (1937) 426. S. J. KRASSIKOW und Mitarbeiter, Physik. Ber. **19** (1938) 453. A. LANGSETH und B. QVILLER, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 79. ³⁾ W. TILK und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 355.

⁴⁾ J. H. VAN VLECK, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. Oxford 1932. ⁵⁾ K. A. JENSEN und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938) 47.

ihnen die hinzukommenden Elektronen die noch verfügbaren Plätze der unvollständigen *d*-Schale. Es wird so verständlich, warum *Cl* und *J* derartige „ungesättigte“ Ionen nicht bilden können.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Das ultraviolette Absorptionsspektrum des im $KClO_4$ eingelagerten Permanganations kann in drei Bandensysteme zerlegt werden, die ähnlich wie die beiden Bandensysteme im Sichtbaren aufgebaut und zu deuten sind. Für die zugrunde liegenden fünf Elektronenterme wird ein Termschema aufgestellt.

2. Am Bandensystem II des Permanganations (rotes Spektralgebiet) wird ein bemerkenswerter Fall von Richtungsabhängigkeit festgestellt: Die dem reinen Elektronensprung entsprechende Linie erscheint nur in einer gewissen, von der Molekülsymmetrie abhängigen Schwingungsrichtung des Lichtes.

3. Das in K_2SO_4 eingelagerte Chromation weist im Violett und Ultraviolett drei Bandensysteme auf, die denen des MnO_4 zugeordnet werden. Das in $Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$ eingebaute Vanadation besitzt im Ultravioletten breite Absorptionsmaxima, denen trotz der tiefen Temperatur jegliche Bandenstruktur fehlt. Für diese drei isoelektronischen Molekülonen ergibt sich also mit abnehmender Ordnungszahl, d. h. mit zunehmendem Radius des Zentralions, eine Verschiebung des langwelligen Absorptionseinsatzes nach kürzeren Wellen.

4. Die Absorption dieser Ionen ist unter der Annahme rein polarer Bindung nicht zu verstehen, kann aber im homöopolaren Modell Übergängen innerhalb der *3d*-Schale zugeordnet werden.

5. Für die analogen Ionen der höheren Übergangselemente ergibt sich innerhalb einer Gruppe des Periodischen Systems eine Verschiebung nach kürzeren Wellen mit steigender Ordnungszahl, also wieder mit zunehmendem Radius des Zentralions (Ausnahme UO_4^{2-}).

6. Auch beim Manganation konnten im Ultraviolett weitere Bandensysteme festgestellt werden.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. G. Joos für sein dauerndes förderndes Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dr. habil. K.-H. HELL-WEGE für zahlreiche anregende Diskussionen.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

April 1939.

Ionenradien und periodisches System.

Von

Ernst Kordes.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig, Nr. 399.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 5. 39.)

Es werden einfache empirische Beziehungen zwischen den Ionenradien, der Ordnungszahl N und dem BORNSchen Abstoßungsexponenten n aufgestellt, mit denen sich die Ionenradien der Elemente in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen berechnen lassen.

Die Erfahrung hat ergeben, daß die Wirkungskradien der Ionen in typischen Ionenkristallen in erster Näherung konstante Größen der betreffenden Ionen sind. Die Änderung der Ionenradien infolge der Art und Anzahl der benachbarten Atome u. a. m. ist, sofern nicht ganz außergewöhnliche Polarisierungseffekte hinzukommen, in der Regel nur sehr gering gegenüber der Ionengröße selbst. Man darf also die Ionen in typischen Ionengittern, wie besonders V. M. GOLDSCHMIDT und auch L. PAULING gezeigt haben, in erster Näherung vielfach als starre Kugeln betrachten.

Nachdem erstmalig durch J. A. WASASTIERNA¹⁾ (1923) unter Zuhilfenahme refraktometrischer Daten für eine Anzahl Elemente die richtigen Ionenradien berechnet worden waren, ermittelten V. M. GOLDSCHMIDT und seine Mitarbeiter²⁾ (1926 bis 1927) unter Verwendung der von WASASTIERNA für O^{2-} und F^{1-} abgeleiteten Ionenradien aus röntgenographisch in Kristallen gemessenen Atomabständen subtraktiv die Wirkungskradien für die meisten Elemente des periodischen Systems. Kurz darauf konnte L. PAULING (1927) die Ionenradien der Elemente mit Hilfe der neuen Quantentheorie ableiten, wobei er für das Li^{1+} -Ion den aus dem experimentellen Atomabstand in Li_2O sich ergebenden Wirkungskradius von 0.60 \AA als Ausgangszahl benutzte³⁾.

¹⁾ J. A. WASASTIERNA, Soc. Sci. fenn., Comment. physic.-math. **1** (1923) 38.

²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I bis VIII, Oslo. Fortschr. Miner. **15** (1931) 73 bis 146. Vgl. auch O. HASSEL, Kristallchemie (1934). ³⁾ L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 165. Z. Kristallogr. **67** (1928) 377.

Die von L. PAULING berechneten Ionenradien stimmen, wenn man von den wenigen Ausnahmen wie Li^{1+} , Mg^{2+} und einigen anderen Elementen absieht, mit den von V. M. GOLDSCHMIDT und anderen Forschern gefundenen praktisch überein.

Durch Addition dieser Wirkungsradien der Ionen erhält man bei den meisten typischen Ionenverbindungen Atomabstände, die den in Kristallen röntgenographisch gefundenen nahezu entsprechen. Da die von GOLDSCHMIDT und ebenso auch von PAULING gegebenen Radienwerte sich auf Ionengitter mit Sechserkoordination vom Typus des Steinsalzgitters beziehen, muß bei Kristallen mit anderem Bautypus die hier vorhandene Koordinationszahl bei der Berechnung der Atomabstände in der von V. M. GOLDSCHMIDT gezeigten Weise berücksichtigt werden.

Später sind von anderen Forschern, z. B. von W. H. ZACHARIASEN (1931)¹⁾, ähnliche Ionenradien angegeben worden, die bei einer etwas abgeänderten und komplizierteren Berechnungsweise bei mancherlei Kristallen, bei denen früher merkbare Unterschiede zwischen den berechneten und gefundenen Atomabständen zu verzeichnen waren, nunmehr zu einer besseren Übereinstimmung mit den gemessenen Atomabständen führten.

Trotzdem sind die von V. M. GOLDSCHMIDT angegebenen empirischen und die von L. PAULING theoretisch abgeleiteten Ionenradien nach wie vor für alle kristall-chemischen Überlegungen und Berechnungen Grundwerte von allergrößter Bedeutung geblieben.

Obleich L. PAULING seine Ionenradien theoretisch abgeleitet hat, ließen sich die Ionenradien infolge der Kompliziertheit der wellenmechanischen Berechnungsweise bisher nicht in eine genügend einfache Beziehung zur Ordnungszahl der Elemente bringen. Dieser Versuch wird im folgenden durch den Verfasser mittels empirisch gefundener Beziehungen unternommen²⁾. Wegen der großen Vollständigkeit der PAULINGSchen Werte seien zunächst die von ihm theoretisch berechneten Ionenradien als Ausgang unserer Betrachtungen genommen.

Bei seiner Ableitung benutzte L. PAULING mit großem Erfolg den Begriff der univalenten Ionenradien. Dies sind diejenigen Radien, welche die betreffenden Ionen haben würden, falls sie einwertig wären. Diese univalenten Ionenradien werden von L. PAULING als

¹⁾ W. H. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. 80 (1931) 137; zitiert bei O. HASSEL, Kristallchemie.

²⁾ Vgl. auch die vorläufige Mitteilung des Verfassers, Naturwiss. 27 (1939) 30.

umgekehrt proportional der effektiven Kernladung betrachtet. Die in einem konkreten Fall in Wirklichkeit anzuwendenden Radien ergeben sich durch Multiplikation des univalenten Radius r_u mit dem Faktor $z^{-2/(n-1)}$, wo z die tatsächliche Wertigkeit des betreffenden Ions darstellt (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens der Wertigkeit) und n den BORNschen Abstoßungsexponenten bedeutet. Es ist somit nach L. PAULING

$$r_z = r_u \cdot z^{-2/(n-1)}. \quad (1)$$

L. PAULING benutzte hierbei für n die in Tabelle 1 angegebenen Werte.

Tabelle 1. Von L. PAULING benutzte Werte für den BORNschen Abstoßungsexponenten.

He-Konfiguration	$n = 5$
Ne-Konfiguration	$n = 7$
A- (bzw. Cu^+)-Konfiguration	$n = 9$
Kr- (bzw. Ag^+)-Konfiguration	$n = 10$
X- (bzw. Au^+)-Konfiguration	$n = 12$.

M. UNSÖLD¹⁾ und ebenso auch H. BRÜCK²⁾ haben später gezeigt, daß der von M. BORN früher für das Abstoßungspotential F angenommene klassische Ausdruck

$$F = b/q^n, \quad (2)$$

wo b eine Konstante ist, q den Atomabstand und n den Abstoßungsexponenten bedeutet, auf Grund der Wellenmechanik besser durch folgenden Ansatz zu ersetzen sei:

$$F = b'/e^{q/a}. \quad (3)$$

Hier ist b' ebenfalls eine Konstante. M. BORN und J. E. MAYER³⁾ haben gezeigt, daß in letzterem Ausdruck wenigstens bei sämtlichen Alkalihalogeniden (mit einziger Ausnahme des LiJ) offenbar auch a einen konstanten Wert (etwa $0.345 \cdot 10^{-8}$ cm) hat.

Zahlenmäßig ergeben die Beziehungen (2) und (3) praktisch nahezu dieselben Werte. Da die Rechnung bei Benutzung von Gleichung (2) einfacher ist, soll hier die Gleichung (2), die auch der von L. PAULING abgeleiteten Beziehung (1) zugrunde liegt, im folgenden beibehalten werden. Unter dem in dieser Arbeit vielfach benutzten BORNschen Abstoßungsexponenten sei hier also stets der in den Gleichungen (2) bzw. (1) enthaltene klassische Exponent n verstanden.

¹⁾ M. UNSÖLD, Z. Physik **43** (1927) 563. ²⁾ H. BRÜCK, Z. Physik **51** (1928) 707. ³⁾ M. BORN und J. E. MAYER, Z. Physik **75** (1932) 1.

Tabelle 2. Theoretische Ionen

z	-4		-3		-2		-1		0		+1	
r_z							H 1	Δ	He 2	Δ	Li 3	
r_u							2'08		—		0'60	
$1/r_u$							2'08		0'93		0'60	
							0'481	0'594	1'075	0'592	1'667	0'
r_z	C 6	Δ	N 7	Δ	O 8	Δ	F 9	Δ	Ne 10	Δ	Na 11	
r_u	2'6		1'71		1'40		1'36		—		0'95	
r_u	4'14		2'47		1'76		1'36		1'12		0'95	
$1/r_u$	0'241	0'164	0'405	0'163	0'568	0'167	0'735	0'158	0'893	0'159	1'052	0'
r_z	Si 14	Δ	P 15	Δ	S 16	Δ	Cl 17	Δ	A 18	Δ	K 19	
r_u	2'71		2'12		1'84		1'81		—		1'33	
r_u	3'84		2'79		2'19		1'81		1'54		1'33	
$1/r_u$	0'260	0'099	0'359	0'098	0'457	0'095	0'552	0'098	0'650	0'102	0'752	0'
r_z											Cu 29	
r_u											0'96	
$1/r_u$											0'96	
											1'041	0'
r_z	Ge 32	Δ	As 33	Δ	Se 34	Δ	Br 35	Δ	Kr 36	Δ	Rb 37	
r_u	2'72		2'22		1'98		1'95		—		1'48	
r_u	3'71		2'85		2'32		1'95		1'69		1'48	
$1/r_u$	0'270	0'082	0'351	0'080	0'431	0'071	0'502	0'090	0'592	0'083	0'675	0'
r_z											Ag 47	
r_u											1'26	
$1/r_u$											1'26	
											0'794	0'
r_z	Sn 50	Δ	Sb 51	Δ	Te 52	Δ	J 53	Δ	X 54	Δ	Cs 55	
r_u	2'94		2'45		2'21		2'16		—		1'69	
r_u	3'70		2'95		2'50		2'16		1'90		1'69	
$1/r_u$	0'270	0'069	0'339	0'061	0'400	0'063	0'463	0'064	0'527	0'065	0'592	0'
r_z											Au 79	
r_u											1'37	
$1/r_u$											1'37	
											0'730	0'

In Tabelle 2 sind die von L. PAULING theoretisch berechneten Ionenradien und darunter die dazugehörigen univalenten Radien angegeben. In der dritten Zeile finden wir bei jedem Element den reziproken univalenten Ionenradius. Man erkennt, daß die aus den PAULINGschen Werten sich ergebenden reziproken univalenten Ionenradien innerhalb jeder Horizontalreihe

radian usw. nach L. PAULING.

2		+ 3		+ 4		+ 5		+ 6		+ 7	Δ Mittel
4	Δ	B 5	Δ	C 6	Δ	N 7	Δ	O 8	Δ	F 9	
31		0'20		0'15		0'11		0'09		0'07	
44		0'35		0'29		0'25		0'22		0'19	
272	0'586	2'858	0'592	3'450	0'550	4'00	0'55	4'55	0'71	5'26	$0'60 \pm 0'03$
12	Δ	Al 13	Δ	Si 14	Δ	P 15	Δ	S 16	Δ	Cl 17	
65		0'50		0'41		0'34		0'29		0'26	
82		0'72		0'65		0'59		0'53		0'49	
220	0'170	1'390	0'149	1'539	0'156	1'695	0'193	1'888	0'153	2'041	$0'164 \pm 0'008$
20	Δ	Sc 21	Δ	Ti 22	Δ	V 23	Δ	Cr 24	Δ	Mn 25	
99		0'81		0'68		0'59		0'52		0'46	
18		1'06		0'96		0'88		0'81		0'75	
848	0'095	0'943	0'099	1'042	0'095	1'137	0'097	1'234	0'100	1'334	$0'098 \pm 0'002$
30	Δ	Ga 31	Δ	Ge 32	Δ	As 33	Δ	Se 34	Δ	Br 35	
74		0'62		0'53		0'47		0'42		0'39	
88		0'81		0'76		0'71		0'66		0'62	
136	0'098	1'234	0'083	1'317	0'092	1'409	0'105	1'514	0'099	1'613	$0'095 \pm 0'005$
38	Δ	Y 39	Δ	Zr 40	Δ	Nb 41	Δ	Mo 42			
13		0'93		0'80		0'70		0'62			
32		1'20		1'09		1'00		0'93			
758	0'076	0'834	0'084	0'918	0'082	1'00	0'075	1'075			$0'081 \pm 0'004$
48	Δ	In 49	Δ	Sn 50	Δ	Sb 51	Δ	Te 52	Δ	J 53	
97		0'81		0'71		0'62		0'56		0'50	
14		1'04		0'96		0'89		0'82		0'77	
877	0'084	0'961	0'080	1'041	0'083	1'124	0'096	1'220	0'079	1'299	$0'084 \pm 0'005$
56	Δ	La 57	Δ	Ce 58							
35		1'15		1'01							
53		1'39		1'27							
654	0'065	0'719	0'068	0'787							$0'064 \pm 0'002$
80	Δ	Tl 81	Δ	Pb 82	Δ	Bi 83					
10		0'95		0'84		0'74					
25		1'15		1'06		0'98					
800	0'070	0'87	0'074	0'944	0'076	1'020					$0'072 \pm 0'002$

des periodischen Systems zwischen benachbarten Elementen praktisch die gleiche Differenz Δ ergeben. Hieraus folgt, daß der Wert von $1/r_n$ innerhalb einer Horizontalreihe des periodischen Systems praktisch proportional der Ordnungszahl N ansteigt. Diese Steigung ist jedoch bei den verschiedenen Horizontalreihen nicht die gleiche (vgl. auch Fig. 1).

Aus dieser Feststellung ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{\left(\frac{1}{r_u}\right)_N - \left(\frac{1}{r_u}\right)_{N'}}{N - N'} = k. \quad (4)$$

k ist für jede Edelgaskonfiguration (bzw. Horizontalreihe) eine Konstante und entspricht zahlenmäßig dem jeweiligen Mittelwert von Δ in Tabelle 2. Umgeformt ergibt (4):

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N - kN = \left(\frac{1}{r_u}\right)_{N'} - kN'. \quad (5)$$

Trägt man die aus Tabelle 2 sich ergebenden Mittelwerte von $1/k$ der verschiedenen Horizontalreihen in Abhängigkeit von den von L. PAULING benutzten Zahlenwerten des BORNSchen Abstoßungsexponenten n (siehe Tabelle 1) graphisch auf, so kann man durch die Punkte bei Berücksichtigung der Ungenauigkeit der eingesetzten Zahlenwerte zwanglos eine Gerade legen. Aus dieser ergibt sich folgende einfache empirische Beziehung zwischen k und n :

$$1/k = 2(n - 4). \quad (6)$$

Setzt man (6) in die Gleichung (5) ein, so erhält man die wichtige Beziehung:

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N - \frac{N}{2(n-4)} = \left(\frac{1}{r_u}\right)_{N'} - \frac{N'}{2(n-4)}. \quad (7)$$

Diese Gleichung (7) gibt uns in einfacher Form die Beziehungen zwischen den univalenten Ionenradien r_u zweier Elemente von der Ordnungszahl N und N' einer Edelgaskonfiguration (bzw. einer Horizontalreihe des periodischen Systems) und dem jeweils zugehörigen Wert des BORNSchen Abstoßungsexponenten n . Ist der Ionenradius eines einzigen Elements einer Horizontalreihe des periodischen Systems gegeben, so sind nach Gleichung (7) und (1) auch die Ionenradien aller übrigen Elemente derselben Horizontalreihe bekannt.

Die Gleichung (7) gilt, wie weiter unten gezeigt wird, für sämtliche Elemente mit der Wertigkeit, die ihrem Platz im periodischen System entspricht. Ausgenommen sind hierbei nur die zweiten und dritten Elemente der Triaden (Wertigkeit $z = 8$) und die zwischen Ce^{4+} und Cp^{3+} befindlichen seltenen Erdelemente.

Für die Edelgase selbst lassen sich infolge ihrer Wertigkeit 0 mit dem PAULINGSchen Ansatz (1) aus den univalenten Ionenradien die der Atome nicht berechnen. Daher sind in Tabelle 2 (und ebenso

auch in Tabelle 4) für die neutralen Edelgasatome keine berechneten Radien eingetragen.

Die reziproken Werte der PAULINGschen univalenten Ionenradien der *He*-Reihe, also von H^{1-} bis F^{7-} , ergeben in Abhängigkeit von der Ordnungszahl N eine Gerade, die nahezu durch den Nullpunkt geht. Legt man die Gerade, wie es in Fig. 1 geschehen ist, genau durch den Nullpunkt, so folgt für die *He*-Reihe aus Gleichung (7):

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N = \frac{N}{2(n-4)}. \quad (8)$$

Der am besten bekannte Ionenradius der *He*-Reihe ist wohl der von Be^{2+} . L. PAULING berechnete ihn zu 0.31 Å, während V. M. GOLDSCHMIDT den empirischen Wert 0.34 Å angibt¹⁾. Erteilt man dem Ionenradius von Be^{2+} den Wert 0.315 Å, so erhält man nach Gleichung (8) für den BORNSchen Abstoßungsexponenten der *He*-Reihe den Wert $n=4.9$ an Stelle des von L. PAULING benutzten Wertes $n=5$.

Mit $n=4.9$ und den Gleichungen (8) und (1) lassen sich die Ionenradien der *He*-Reihe, wie aus Tabelle 4 zu ersehen ist, in bester Übereinstimmung mit den von L. PAULING theoretisch abgeleiteten Radien berechnen. Nur der Radius von H^{1-} wird hierbei merklich kleiner als bei PAULING erhalten (1.80 statt 2.08 Å); jedoch ist zu beachten, daß E. ZINTL und A. HARDER aus den Alkalihydriden röntgenographisch den Radius von H^{1-} zu 1.54 Å ermittelten²⁾.

Wie aus Fig. 1 zu erkennen ist, gehen die Geraden der reziproken univalenten Ionenradien der übrigen Horizontalreihen des periodischen Systems nicht durch den Nullpunkt. Für diese Reihen ist also die Gleichung (8) nicht erfüllt.

Betrachten wir zunächst nur die Reihen der edelgasähnlichen Ionen von *Ne* bis *X*, so erkennen wir aus Tabelle 2, daß die reziproken univalenten Ionenradien der ersten Elemente dieser Reihen, also von C^{4-} , Si^{4-} , Ge^{4-} und Sn^{4-} , nach PAULINGs Berechnung sehr ähnlich sind. Die Radienangaben für diese vierwertig-negativen Ionen dürften höchstwahrscheinlich besonders unsicher sein. Findet doch V. M. GOLDSCHMIDT für Si^{4-} und Sn^{4-} röntgenographisch subtraktiv bedeutend niedrigere Ionenradien: 1.98 statt 2.71 Å bzw. 2.15 statt 2.94 Å). Dieser große Unterschied zwischen den von

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner. 15 (1931) 988.
A. HARDER, Z. physik. Chem. (B) 14 (1931) 265.

²⁾ E. ZINTL und

PAULING theoretisch berechneten und den von GOLDSCHMIDT empirisch gefundenen Ionenradien dürfte allerdings größtenteils durch starke Polarisierungseffekte in den Kristallgittern mit diesen vierwertigen Anionen, die kaum noch ionogener Art sind, zurückzuführen sein.

Da die wahren Ionenradien der vierwertig-negativen Ionen in Kristallen mithin kaum jemals zur Geltung kommen, sollen hier die univalenten Radien sämtlicher vierwertig-negativen Ionen, die bereits nach L. PAULING sehr ähnlich sind, als vollkommen gleich angesehen werden, wobei der wohl am besten gesicherte Wert des PAULINGschen univalenten Radius von Si^{4-} $r_u = 3.84 \text{ \AA}$ bzw. $1/r_u = 0.260$ gewählt wird. Setzt man diesen Wert als Konstante in Gleichung (7) ein, so erhält man für die Radien der edelgasähnlichen Ionen (mit Ausnahme der bereits oben behandelten He-Reihe) die Beziehung:

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N - \frac{N}{2(n-4)} = 0.260 - \frac{N_4}{2(n-4)},$$

oder umgeformt:

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N = \frac{N - N_4}{2(n-4)} + 0.260. \quad (9)$$

Benutzt man bei den verschiedenen Edelgaskonfigurationen die in Tabelle 3 angegebenen Zahlenwerte für den BORNSchen Abstoßungsexponenten, die sich nur unbedeutend von den von L. PAULING benutzten n -Werten unterscheiden (vgl. Tabelle 1), so erhält man nach Gleichung (9) bzw. (8) und (1) für sämtliche edelgasähnlichen Ionen Radienwerte, die mit den von L. PAULING theoretisch abgeleiteten oder von V. M. GOLDSCHMIDT und anderen empirisch gefundenen gut übereinstimmen (Tabelle 4).

Tabelle 3. Zahlenwerte für die BORNSchen Abstoßungsexponenten der verschiedenen Edelgaskonfigurationen.

He-Konfiguration	$n = 4.9$
Ne-Konfiguration	$n = 7.1$
A- (bzw. Cu^+)-Konfiguration . . / .	$n = 9.0$
Kr- (bzw. Ag^+)-Konfiguration . . / .	$n = 10.1$
X- (bzw. Au^+)-Konfiguration	$n = 11.6$
Em-Konfiguration	$n = 12.8$

In Tabelle 4 ist bei den einzelnen Ionenarten in der ersten und zweiten Zeile der vom Verfasser berechnete reziproke univalente Radius $1/r_u$ bzw. der Radius r_z selbst angegeben. Darunter sind die theoretischen Radien nach L. PAULING sowie die größtenteils von V. M. GOLDSCHMIDT ermittelten empirischen Radien angeführt.

Bei der Emanationreihe wurde der von V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾ angegebene Radius von Th^{4+} und der von G. E. R. SCHULZE²⁾ ermittelte Radius von Ra^{2+} zur Berechnung des Abstoßungsexponenten dieser Reihe benutzt. Mit dem so erhaltenen Mittelwert für n (12'8) wurden dann nach Gleichung (9) und (1) die Ionenradien sämtlicher Elemente der Emanationsreihe berechnet.

L. PAULING benutzte bei den edelgasunähnlichen Ionen zur Berechnung der Radien die Werte der Abstoßungsexponenten der jeweils vorausgegangenen Edelgasreihe. Hierdurch ergeben sich, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, bei der PAULINGSchen Berechnungsweise bei den edelgasunähnlichen Ionen nahezu dieselben $1/r_u$ -Differenzen der benachbarten Elemente wie bei den vorausgegangenen edelgasähnlichen Elementen. Die Steigung der $(1/r_u, N)$ -Kurve ist daher in beiden Reihen innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung von Ionenradien praktisch die gleiche. Die $(1/r_u, N)$ -Gerade der edelgasunähnlichen Ionen ist jedoch gegenüber der $(1/r_u, N)$ -Geraden der zugehörigen edelgasähnlichen Ionen nach niedrigeren $1/r_u$ -Werten parallel verschoben (vgl. Fig. 1). Bei der langperiodischen Darstellung des periodischen Systems schließen sich die edelgasunähnlichen Elemente innerhalb einer Horizontalreihe an die Elemente der Triaden an. Sie bilden daher gewissermaßen eine Fortsetzung der vorausgegangenen „Edelgasreihe“. Während die Elemente der Triaden hier positiv achtwertig sind, sind die nachfolgenden Elemente Cu , Ag und Au einwertig. Ihr univalenter Ionenradius muß also wesentlich größer bzw. ihr $1/r_u$ -Wert wesentlich kleiner sein als die entsprechenden Werte der vorausgegangenen Ionen Ni^{8+} , Pd^{8+} bzw. Pt^{8+} .

Die Ionen der Elemente Cp^{3+} bis Os^{8+} haben hinsichtlich ihrer äußersten Elektronenhülle Edelgaskonfiguration; die Steigung ihrer $(1/r_u, N)$ -Geraden muß daher die gleiche sein wie bei den Ionen der Elemente Sn^{4-} bis Ce^{4+} . Der für die Ionen Cp^{3+} bis Os^{8+} gültige n -Wert muß daher ebenfalls 11'6 sein, wie bei der X-Reihe bis Ce^{4+} . Die bei Hf^{4+} -Verbindungen gefundenen Atomabstände sind nach neueren Untersuchungen verschiedener Forscher um einen sehr geringen Betrag kleiner als bei den entsprechenden Zr^{4+} -Verbindungen. Der Ionenradius von Hf^{4+} muß daher etwas kleiner sein als der von Zr^{4+} . Die hier berechneten Ionenradien der Kr-Reihe

1) V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner. 15 (1931) 73 bis 146. 2) G. E. R. SCHULZE, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 430 bis 432.

Tabelle 4. Ionenradien der Elemente. ($1/r_n$ reziproker univalenter Ionen-
P.=L. PAULING, theoretisch; r_z experimentell)

Z	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
$1/r_n$				H 1 0'555	He 2 1'111	Li 3 1'666	Be 4 2'222	B 5 2'780	C 6 3'333
r_z {				1'80	—	0'600	0'315	0'20	0'15
K.				1'80	—	0'600	0'315	0'20	0'15
P.				1'54 ¹⁾	1'22	0'78	0'34	—	—
G.									
$1/r_n$	C 6 0'260	N 7 0'421	O 8 0'582	F 9 0'744	Ne 10 0'905	Na 11 1'066	Mg 12 1'229	Al 13 1'390	Si 14 1'551
r_z {	2'44	1'66	1'37	1'34	—	0'94	0'65	0'50	0'41
K.	2'44	1'66	1'37	1'34	—	0'94	0'65	0'50	0'41
P.	2'60	1'71	1'40	1'36	—	0'95	0'65	0'50	0'41
G.	—	—	1'32	1'33	1'60 ²⁾	0'98	0'78	0'57	0'36
$1/r_n$	Si 14 0'260	P 15 0'360	S 16 0'460	Cl 17 0'560	A 18 0'660	K 19 0'760	Ca 20 0'860	Sc 21 0'960	Ti 22 1'060
r_z {	2'71	2'110	1'83	1'79	—	1'32	0'98	0'79	0'61
K.	2'71	2'110	1'83	1'79	—	1'32	0'98	0'79	0'61
P.	2'71	2'12	1'84	1'81	—	1'33	0'98	0'81	0'68
G.	1'98	—	1'74	1'81	1'92 ³⁾	1'33	1'06	0'83	0'61
$1/r_n$						Cu 29 1'045	Zn 30 1'145	Ga 31 1'245	Ge 32 1'345
r_z {						0'96	0'73	0'61	0'51
K.						0'96	0'73	0'61	0'51
P.						—	0'83	0'62	0'51
G.						—	0'83	0'62	0'51
$1/r_n$	Ge 32 0'260	As 33 0'342	Se 34 0'424	Br 35 0'506	Kr 36 0'588	Rb 37 0'670	Sr 38 0'752	Y 39 0'833	Zr 40 0'915
r_z {	2'83	2'29	2'02	1'98	—	1'49	1'14	0'94	0'8
K.	2'83	2'29	2'02	1'98	—	1'49	1'14	0'94	0'8
P.	2'72	2'22	1'98	1'95	—	1'48	1'13	0'93	0'8
G.	—	—	1'91	1'96	2'04 ⁴⁾	1'49	1'27	1'06	0'8
$1/r_n$						Ag 47 0'775	Cd 48 0'855	In 49 0'938	Sn 50 1'018
r_z {						1'29	1'00	0'84	0'7
K.						1'26	0'97	0'81	0'7
P.						1'13	0'83	0'69	0'6
G.									
$1/r_n$	Sn 50 0'260	Sb 51 0'326	Te 52 0'392	I 53 0'457	X 54 0'523	Cs 55 0'589	Ba 56 0'655	La 57 0'720	Ce 58 0'786
r_z {	2'96	2'49	2'24	2'19	—	1'70	1'34	1'13	0'9
K.	2'96	2'49	2'24	2'19	—	1'70	1'34	1'13	0'9
P.	2'94	2'45	2'21	2'16	—	1'69	1'35	1'15	1'0
G.	2'15	—	2'11	2'20	2'18 ⁵⁾	1'65	1'43	1'22	1'0

1) E. ZINTL und A. HARDER, Z. physik. Chem. (B) 14 (1931) 265.

2) J. DE SMEDT, W. H. KEESOM und H. H. MOOY, Proc. Acad. Amsterdam 33 (1930) 255. 3) F. SIMON und V. SIMSON, Z. Physik 25 (1924) 160. 4) G. NATTA

und A. G. NASINI, Nature 125 (1930) 889. 5) G. NATTA und A. G. NASINI, Nature 125 (1930) 457.

lius nach KORDES; r_z -Radius des Ions der Wertigkeit z ; K. = KORDES, berechnet; = V. M. GOLDSCHMIDT, empirisch.)

5	+ 6	+ 7	+ 8	<i>n</i>	$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N =$		
7	O 8	F 9		4·9	$\frac{N}{2(4·9 - 4)}$		
10	4·445	5·000					
11	0·09	0·07					
12	0·09	0·07					
15	S 16	Cl 17		7·1	$\frac{N - 6}{2(7·1 - 4)} + 0·26$		
11	1·871	2·037					
14	0·30	0·26					
14	0·29	0·26					
	0·34	—					
23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	9·0	$\frac{N - 14}{2(9·0 - 4)} + 0·26$
50	1·260	1·360	1·460	—	—		
8	0·51	0·45	0·41	—	—		
9	0·52	0·46	—	—	—		
	0·3 — 0·4	—	—	—	—		
33	Se 34	Br 35				9·0	$\frac{N - 14}{2(9·0 - 4)} + 0·26 - 0·715$
45	1·545	1·645					
6	0·41	0·37					
7	0·42	0·39					
	0·3 — 0·4	—					
41	Mo 42	Ma 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	10·1	$\frac{N - 32}{2(10·1 - 4)} + 0·26$
98	1·080	1·162	1·243	—	—		
0	0·62	0·56	0·51	—	—		
0	0·62	—	—	—	—		
9	—	—	—	—	—		
51	Te 52	J 53				10·1	$\frac{N - 32}{2(10·1 - 4)} + 0·26 - 0·715$
103	1·185	1·266					
54	0·57	0·51					
52	0·56	0·50					
	—	—					
						11·6	$\frac{N - 50}{2(11·6 - 4)} + 0·26$

ergeben für Zr^{4+} $r_z = 0·805$, während L. PAULING 0·80 und V. M. GOLDSCHMIDT 0·87 Å angeben. Der Wert von PAULING dürfte jedoch nach den neueren röntgenographischen Literaturangaben über verschiedene Zr-Verbindungen offenbar besser passen. Der Radius von Hf^{4+} muß demnach etwas kleiner als 0·80 Å sein. Damit ist die Lage

Tabelle

Z	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+
$1/r_u$								Cp71	Hf
$r_z \begin{cases} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{G.} \end{cases}$								0'926 0'88 — 0'99	0'9 0'7 — ~0'70
$1/r_u$						Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb
$r_z \begin{cases} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{G.} \end{cases}$						0'739 1'35 1'37 —	0'804 1'09 1'10 1'12	0'870 0'93 0'95 1'05	0'9 0'8 0'8 0'8
$1/r_u$	Pb 82	Bi 83	Po 84	85	Em 86	87	Ra 88	Ac 89	Th
$r_z \begin{cases} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{G.} \end{cases}$	0'260 3'04 — 2'15	0'317 2'62 — —	0'374 2'38 — —	0'430 2'32 — —	0'487 — — —	0'544 1'84 — —	0'601 1'48 — 1'52 ²⁾	0'658 1'26 — —	0'7 1'1 1'0 1'1

und Neigung der $(1/r_u, N)$ -Geraden der Elemente von Cp^{3+} bis Os^{8+} bereits mit großer Näherung festgelegt.

Eine nähere Betrachtung der aus den PAULINGschen Werten erhaltenen $(1/r_u, N)$ -Geraden der edelgasunähnlichen Ionen, also der Reihen von Cu^+ , Ag^+ und Au^+ , ergab folgende Feststellung. Die $(1/r_u, N)$ -Geraden der edelgasunähnlichen Ionen sind alle praktisch um den gleichen $1/r_u$ -Betrag von etwa 0'72 gegenüber den Geraden der zugehörigen edelgasähnlichen Ionen parallel verschoben. Um den gleichen Betrag ist aber auch die Gerade der Elemente Cp^{3+} bis Os^{8+} gegenüber der Geraden von Sn^{4-} bis Ce^{4+} parallel versetzt. Wären nicht die seltenen Erden von Ce bis Cp eingeschoben, so müßte im periodischen System das Hf^{4+} ($N=71$) gleich nach dem La^{3+} ($N=57$) folgen. Statt dessen sind noch $71-57=14$ Elemente zwischen La und Hf eingeschoben, so daß die $(1/r_u, N)$ -Gerade um einen diesen 14 Elementen bzw. diesen 14 Stellen im periodischen System entsprechenden Betrag parallel versetzt ist. Die an Hand der PAULINGschen Werte der X-Reihe gefundene Parallelverschiebung für diese 14 bei der Berechnung zu berücksichtigenden „Leerstellen“

¹⁾ G. R. LEVI und G. PEYRONEL, Z. Kristallogr. **92** (1935) 190. ²⁾ G. E. R. SCHULZE, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 430. ³⁾ Nach L. PAULING, empirisch; zitiert bei V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner. **15** (1931) 988.

rtsetzung).

	+ 6	+ 7	+ 8			n	$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N =$
3 2	<i>W</i> 74 1'114 0'64 — —	<i>Re</i> 75 1'189 0'58 — —	<i>Os</i> 76 1'256 0'54 — —	<i>Ir</i> 77 — — — —	<i>Pt</i> 78 — — — —	11'6	$\frac{N-50}{2(11'6-4)} + 0'26 - 0'715$
33 0	<i>Po</i> 84 1'068 0'67 — —	85 1'132 0'61 — —				11'6	$\frac{N-50}{2(11'6-4)} + 0'26 - 2 \cdot 0'715$
11 1	<i>U</i> 92 0'828 0'89 — —					12'8	$\frac{N-82}{2(12'8-4)} + 0'26$

des periodischen Systems beträgt etwa 0'72. Beim Übergang von der $(1/r_u, N)$ -Geraden der edelgasähnlichen zu der entsprechenden Geraden der edelgasunähnlichen Ionen beträgt die Parallelverschiebung der Geraden, wie bereits erwähnt, ebenfalls etwa 0'72. Die Differenz der Ordnungszahlen von $Cu^+ - K^+$, $Ag^+ - Rb^+$ und entsprechend $Pb^{4+} - Hf^{4+}$ beträgt 10. Die Zahl der beim Übergang von K^+ zu Cu^+ usw. zu berücksichtigenden „Leerstellen“ sind (vgl. Tabelle 4), wie bei den seltenen Erden 14. Diese kommen z. B. zwischen *K* und *Cu* wie folgt zustande: *Ca* bis *Ni* sind neun Stellen und dazu noch die in Tabelle 4 links von Cu^+ unbesetzten fünf Plätze der Ionen der Wertigkeit 0 bis -4 . Der Quotient $10/14$ ist gleich 0'715. Rechnerisch verhält sich hier also die Reihe Cp^{3+} bis Os^{8+} analog wie eine Reihe von edelgasunähnlichen Ionen. Die Differenz der Ordnungszahlen von La^{3+} bis zum nächsten dreiwertigen edelgasunähnlichen Ion müßte eigentlich 10 sein. An dieser Stelle des periodischen Systems befindet sich aber statt dessen das Cp^{3+} . Die zwischen *La* und *Cp* zu berücksichtigenden „Leerstellen“ im periodischen System sind wie bei den edelgasunähnlichen Ionen 14. Daher ergibt sich auch hier die gleiche Parallelverschiebung um 0'715 ($=10/14$). In Fig. 1 ist diese Parallelverschiebung der Geraden sowohl bei den edelgasunähnlichen Ionen als auch bei den Ionen Cp^{3+} bis Os^{8+} deutlich zu erkennen.

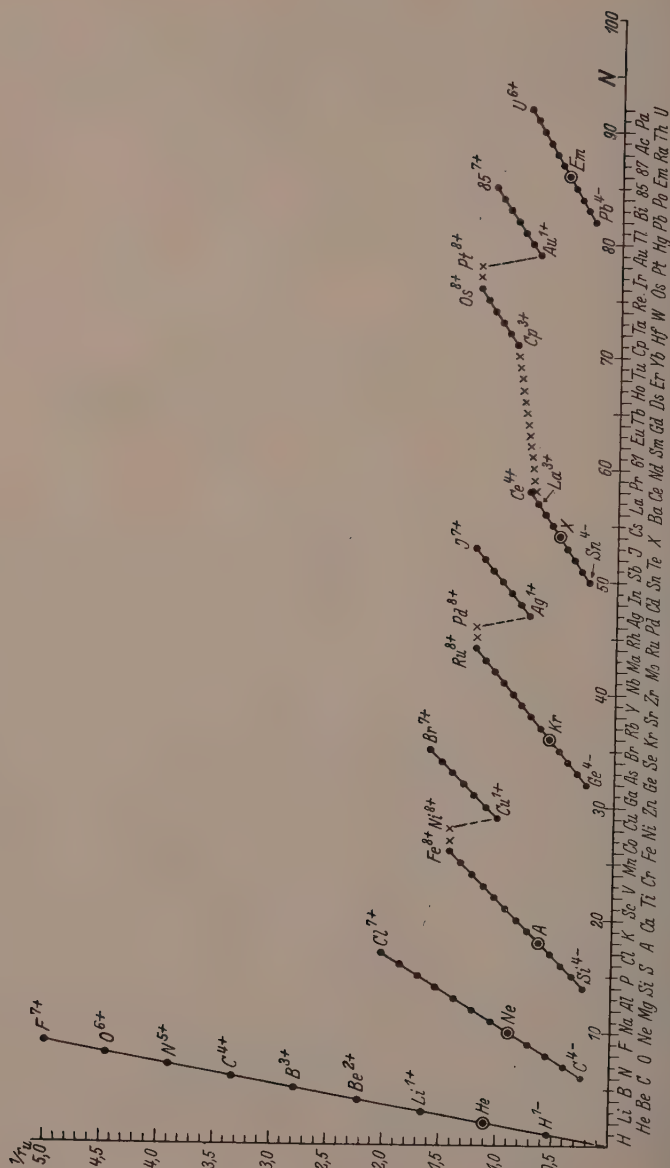


Fig. 1. Abhängigkeit der reziproken univalenten Ionenradien von der Ordnungszahl.

Die Berechnung der Ionenradien von Cu^+ bis Br^{7+} , Ag^+ bis J^{7+} und von Cp^{3+} bis Os^{8+} muß daher nach folgender Gleichung vorgenommen werden:

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N = \frac{N - N_4}{2(n-4)} + 0.260 - 0.715 = \frac{N - N_4}{2(n-4)} - 0.455. \quad (10)$$

Bei den Ionen von Au^+ bis No 85 ist zu beachten, daß ihre $(1/r_u, N)$ -Gerade infolge der eingeschobenen Lanthaniden zweimal um den Betrag 0.715 verschoben ist. Die Berechnung dieser Ionenradien muß daher nach der Gleichung

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_N = \frac{N - N_4}{2(n-4)} + 0.260 - 2 \cdot 0.715 = \frac{N - N_4}{2(n-4)} - 1.17 \quad (11)$$

erfolgen.

Die in die Gleichung (10) einzusetzenden N_4 -Werte sind nach obigem folgende: für die Cu^+ -Reihe $N_{Si}=14$, für die Ag^+ -Reihe $N_{Ge}=32$, für die Cp^{3+} -Reihe $N_{Sn}=50$. Für die Au^+ -Reihe ist in Gleichung (11) als N_4 -Wert obiger Ableitung gemäß ebenfalls der N -Wert von Sn (50) einzusetzen. Die mit Gleichung (10) bzw. (11) und Gleichung (1) unter Verwendung der zugehörigen Konstanten berechneten Radien der edelgasunähnlichen Ionen sowie der Ionen von Cp^{3+} bis Os^{8+} sind in Tabelle 4 ebenfalls angegeben. Soweit theoretische oder empirische Vergleichswerte vorhanden sind, ist die Übereinstimmung bei den allermeisten Ionen gut. Die recht erhebliche Differenz bei Cp^{3+} (vom Verfasser berechnet 0.88, von V. M. GOLDSCHMIDT gefunden 0.99 Å) ist ähnlich der Differenz zwischen dem von PAULING berechneten und dem von GOLDSCHMIDT gefundenen Ionenradius von La^{3+} (nach PAULING 1.15, nach GOLDSCHMIDT 1.22, hier berechnet 1.13 Å). Dagegen ergibt sich mit den hier abgeleiteten Konstanten für Hf^{4+} ein Radius von 0.78 Å ($Zr^{4+}=0.80$), der zu dem empirischen Wert von angenähert 0.76 Å¹⁾ sehr gut paßt.

Somit wären vom Verfasser sämtliche Radien der Ionen, deren Wertigkeit ihrem Platz im periodischen System entspricht (mit Ausnahme der zweiten und dritten Elemente der Triaden und der Lanthaniden zwischen Ce und Cp) in einfacher Weise berechnet worden. In Fig. 1 sind die vom Verfasser berechneten reziproken univalenten Ionenradien in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der Elemente dargestellt. Diese Figur illustriert in anschaulicher Weise die hier empirisch gefundenen einfachen Gesetzmäßigkeiten.

1) G. R. LEVI und G. PEYRONEL, Z. Kristallogr. **92** (1935) 190 bis 209.

Ein Vergleich der in Tabelle 4 enthaltenen vom Verfasser berechneten Ionenwerte mit den von anderen Forschern ermittelten Ionenradien dürfte davon überzeugen, daß den hier wiedergegebenen empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch ein physikalischer Sinn zukommt.

In der letzten Spalte der Tabelle 4 ist die für jede Horizontalreihe zur Berechnung der Ionenradien erforderliche Gleichung mit den eingesetzten Konstanten zum praktischen Gebrauch nochmals angegeben. In der vorletzten Spalte findet man den zugehörigen Wert des BORNSchen Abstoßungsexponenten n .

Zusammenfassung.

Es werden einfache empirische Beziehungen zur Berechnung der Ionenradien der Elemente aufgestellt. In diesen Gleichungen ist enthalten die Ordnungszahl N , der BORNSche Abstoßungsexponent n und ferner, mit Ausnahme der *He*-Reihe, der univalente Radius der vierwertig-negativen Ionen. Hierbei werden die betreffenden univalenten Radien von C^{4-} , Si^{4-} , Ge^{4-} , Sn^{4-} und Pb^{4-} alle als gleich groß angenommen ($r_u = 3.84 \text{ \AA}$). Bei den edelgasunähnlichen Ionen und bei den Ionen von Cp^{3+} bis Os^{8+} kommt außerdem noch eine allgemeine Konstante hinzu, deren Wert ebenfalls in einfacher Weise mit Hilfe des periodischen Systems gedeutet werden kann.

Die Übereinstimmung der in dieser Weise berechneten Ionenradien mit den von L. PAULING theoretisch abgeleiteten oder von anderen Forschern, besonders von V. M. GOLSCHMIDT, empirisch gefundenen Ionenradien ist gut.

Die Struktur des festen Fluorwasserstoffes.

Von

Paul Günther, Kurt Holm und Hugo Strunz.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 5. 39.)

Von festem Fluorwasserstoff wurden bei etwa 91° absolut DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen gemacht. Die kristallographische Auswertung bestätigt nicht die aus den anomalen Dampfdichten von SIMONS und HILDEBRAND abgeleitete Vermutung, daß sich der Fluorwasserstoff vorzugsweise zu $(HF)_6$ -Molekülen (möglicherweise in ringförmiger Anordnung) polymerisiere. Im festen Zustand liegen vielmehr unendlich lange, zickzackförmige Molekülketten vor, deren Bau quantitativ mit den Feststellungen übereinstimmt, die abweichend von SIMONS und HILDEBRAND neuerdings BAUER, BEACH und SIMONS durch Elektronenbeugungsversuche für den gasförmigen Fluorwasserstoff getroffen haben.

1. Einleitung.

Der gasförmige Fluorwasserstoff zeigt in einem Zustandsgebiet, in dem sich die anderen Halogenwasserstoffe normal verhalten, stark vergrößerte Dichten. Es war zu erwarten, daß das Polymerisationsbestreben der HF -Moleküle auch in der noch nicht vermessenen Struktur des festen Fluorwasserstoffes zum Ausdruck kommt und zu Abweichungen von den Strukturen der anderen Halogenwasserstoffe im festen Zustande führt.

Bezüglich der anomalen Gasdichten des Fluorwasserstoffes haben SIMONS und HILDEBRAND¹⁾ gezeigt, daß sie durch die Annahme eines Moleküls $(HF)_6$ als einzigen Polymeren quantitativ gedeutet werden können. Die genannten Verfasser haben die Möglichkeit erwähnt, daß hier eine dem Benzolring ähnliche Konfiguration vorliege. Von einer Untersuchung der Struktur des festen Körpers waren neue Gründe für oder gegen diese Vermutung zu erhoffen, und zwar auch dann, wenn sich die Strukturanalyse wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht vollständig bis zur Bestimmung der Atonlagen durchführen ließ. Nach dem Abschluß der im folgenden beschriebenen kristallographischen Untersuchung wurde uns eine neue Arbeit von BAUER, BEACH und SIMONS²⁾ bekannt, derzufolge die Beugung von

¹⁾ J. SIMONS und J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2183. Vgl. auch J. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2179. ²⁾ S. H. BAUER, I. Y. BEACH und J. H. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 19.

Elektronen an gasförmigem Fluorwasserstoff zwar auch das Vorhandensein einer Polymerisation erweist, aber keinesfalls auf ringförmige Komplexe und auch nicht auf das Überwiegen der Polymerisationszahl 6 schließen läßt. Es ergeben sich vielmehr zickzackförmige Molekülketten. Das Ergebnis unserer kristallographischen Untersuchung läßt eine Stellungnahme zu den beiden einander widersprechenden Auffassungen über den Gaszustand zu.

Die drei im Gaszustand normalen Halogenwasserstoffe haben im festen Zustand in kristallographischer Hinsicht das gemeinsam, daß sie alle in ihren höchstsymmetrischen Modifikationen (in Schmelzpunktsnähe) in Symmetrieklassen mit rechtwinkligem Achsenkreuz kristallisieren, und zwar mit Achsenabschnitten, die sich vom Verhältnis 1:1:1 niemals weit entfernen. Chlorwasserstoff ist unterhalb seines Schmelzpunktes kubisch¹⁾ und Jodwasserstoff²⁾ tetragonal mit einem Achsenverhältnis $c/a=1.08$. Vom Bromwasserstoff erhielten RUHEMANN und SIMON³⁾ im einzelnen nicht auswertbare DEBYE-SCHERRER-Diagramme, die sie zur Annahme eines rhombisch-flächenzentrierten Gitters veranlaßten, während NATTA⁴⁾ ein kubisch-flächenzentriertes Gitter für Temperaturen in Schmelzpunktsnähe und für tiefere Temperaturen ein rhombisches Gitter mit dem Achsenverhältnis 0.985:1:1.075 beschrieben hat. Wenn nun der Fluorwasserstoff auf Grund seiner Polymerisation erheblich anders kristallisiert, so mußte das schon aus DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen feststellbar sein. Von der Züchtung und Justierung von Einkristallen wurde wegen der experimentellen Schwierigkeiten von vornherein abgesehen.

2. Apparatur und Versuche.

DEBYE-SCHERRER-Kammern für tiefe Temperaturen sind schon mehrfach⁵⁾ beschrieben worden. Unter Verwertung der vorliegenden Erfahrungen wurde die im folgenden beschriebene einfache Kammer gebaut. Für die Konstruktion war es dabei wesentlich, daß der Fluor-

¹⁾ F. SIMON und CL. v. SIMON, Z. Physik **21** (1923) 168. Unterhalb von 98° absolut tritt eine niedriger symmetrische Form auf, die nach G. NATTA rhombisch-flächenzentriert ist (Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 425). ²⁾ B. RUHEMANN und F. SIMON, Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 389; (B) **16** (1931) 408; G. NATTA, Nature **127** (1931) 235.

³⁾ B. RUHEMANN und F. SIMON, Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 389. ⁴⁾ G. NATTA, Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 425. ⁵⁾ z. B.: W. H. KEESOM und I. DE SMEDT, Proc. Acad. Amsterdam **27** (1924) 846. H. MARK und E. POHLAND, Z. Kristallogr. **61** (1925) 293. F. SIMON und CL. v. SIMON, Z. Physik **21** (1923) 168. B. RUHEMANN und F. SIMON, Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 389.

wasserstoff bei seinem Schmelzpunkt (190° absolut) nur noch einen Dampfdruck von 1.5 mm hat, so daß bei noch tieferen Temperaturen eine Einwirkung des Gases auf den Film nicht zu befürchten war. Die von RUHEMANN und SIMONS entwickelte, dauernd wirksame Schutzvorrichtung, die für Fluorwasserstoff schwierig nachzuahmen gewesen wäre, konnte daher fortbleiben. Als gekühlter Objektträger wurde abweichend von den genannten Autoren wie in den älteren Arbeiten ein Kupferstäbchen benutzt, weil dieses leichter als eine vom Kühlmittel durchströmte Röhre sehr dünn gehalten werden konnte. Die damit verknüpfte etwas geringere Genauigkeit der Temperatureinstellung war nachweislich ohne Bedeutung.

Die Röntgenkammer ist in Fig. 1 mit einigen Vereinfachungen dargestellt. Der maßgebliche Durchmesser des Filmzylinders betrug 56.08 mm, die Höhe rund 90 mm. Die Blende hatte eine Öffnung von 2 mm. Der als gekühlter Objektträger dienende Kupferstab (0.5 mm Durchmesser, 12 mm Länge) war zwecks guter Wärmeableitung in eine Kupferstange von 75 mm Länge eingesetzt, die mit ihrem oberen Ende in flüssige Luft bzw. in kalte Luft von bekannter Temperatur eintauchte. Diese war bis zu ihrem Durchtritt in das Kühlbad, das sich in dem Neusilber-Dewar D befand, im Vakuum geführt. Der Vakuummantel des Dewar-

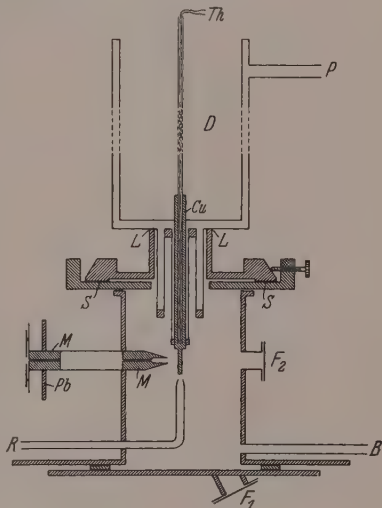


Fig. 1. DEBYE-SCHERRER-Kammer für tiefe Temperaturen.

gefäßes lag durch den Ansatz P dauernd an der Pumpe. Es hatte noch einen aus Neusilberrohren bestehenden Ansatz nach unten. Diese Neusilberrohre waren abwechselnd oben und unten in der aus der Figur ersichtlichen Weise verlötet. Der Wärmezufluß von dem äußeren Mantel des Dewargefäßes D und damit auch von dem Messingdeckel der Kammer, auf dem das Dewargefäß befestigt war, hatte zu der ebenfalls aus Neusilber bestehenden Innenwand des Dewargefäßes und damit auch zu der gekühlten Kupferstange einen weiten Weg zu durchlaufen und blieb deshalb gering. Wenn auch noch die Röntgenkammer evakuiert war, befand sich zwischen allen Neusilberrohren ein luftleerer Raum, und allein die Wärmeleitfähigkeit des Metalles war für den Wärmezufluß bestimmend. Unter diesen Umständen konnte der Temperaturunterschied zwischen dem Objektträger und dem Kühlbad im Dewargefäß immer nur gering sein. Um die Temperatur zu verändern, wurde das Dewargefäß bei einigen Versuchen nicht selbst mit flüssiger Luft gefüllt, sondern

durch Einblasen eines Stromes sehr kalter Luft gekühlt, deren Temperatur durch Regelung der Strömungsgeschwindigkeit beliebig einzustellen war. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement *Th* gemessen, das durch die dünne mittlere Ausbohrung der Kupferstange bis zum Ansatz des Objektträgers hinuntergeführt war. Zum Evakuieren der Kammer diente der Rohransatz *B* und zum Einleiten des Gases das innen rechtwinklig aufsteigende Rohr *R*. Die in der Zeichnung nicht dargestellte Filmkassette konnte am Arbeitstisch geladen und dann von unten her stets in präzisionsmäßig gleicher Weise in die Röntgenkammer eingeschoben werden.

Der Deckel der Röntgenkammer mit dem an der Stelle *L* fest aufgelöteten Dewargefäß war durch drei Schrauben auf der Schlißplatte *S* beweglich, was eine genaue Justierung des Objektträgers in der Achse der Kammer ermöglichte. Die Justierung erfolgte durch Röntgenaufnahmen des Objektträgers selbst; aus den Gitterkonstanten des Kupfers wurde auch in der üblichen Weise der Kammerradius berechnet.

Der für die Versuche verwandte Fluorwasserstoff wurde einer Bombe entnommen und in einem Trolitulgefäß kondensiert. Von da aus wurde er in ungefähre abgeschätzter Menge in die evakuierte Kammer eingelassen, wo er sich in kleinen Kristallen ausschließlich an dem gekühlten Objektträger ansetzte. Um eine Ordnung der Kristalle nach kristallographischen Vorzugsrichtungen möglichst aufzuheben, wurde bei allen Versuchen das Kondensat am Objektträger durch kurzdauernde Erhöhung der Temperatur noch einmal aufgeschmolzen und dann wieder zum Erstarren gebracht, wie es SIMON und v. SIMSON¹⁾ schon bei ihren Röntgenaufnahmen an festem Chlorwasserstoff getan hatten. Der Fluorwasserstoff-Niederschlag konnte vor und während der Aufnahme durch ein Fenster beobachtet werden, das in dem in Fig. 1 gezeichneten Querschnitt nicht zu sehen ist; es befand sich dicht neben der Röntgenstrahlenblende nahe neben dem von den Röntgenstrahlen getroffenen Teile des Präparates. Die Beleuchtung des Präparates erfolgte mit Hilfe einer besonderen Lampe durch das Fenster F_1 , das sich an dem abnehmbaren Boden der Kammer befand.

Die Aufnahmen wurden bei Temperaturen zwischen 91° und 153° abs. gemacht. In diesem Gebiet ist der Dampfdruck des Fluorwasserstoffes zwar vollständig zu vernachlässigen, aber beim Einfüllen und nach der Aufnahme bei der Entfernung des Fluorwasserstoffes mußten vorübergehend höhere Gasdrucke auftreten. Deshalb durfte der Film doch nicht ganz ungeschützt bleiben. Es genügte aber, schwarzes Papier und ein Celluloidblatt darüber zu legen.

¹⁾ Vgl. F. SIMON und CL. v. SIMSON, Z. Physik **21** (1923) 168.

Übrigens wurde bei den meisten Aufnahmen nach dem Kondensieren des Fluorwasserstoffes und nach darauffolgendem kurzen Evakuieren die Kammer mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt, was trotz der unsicher werdenden Temperatureinstellung zu keiner erkennbaren Veränderung des Präparates auf dem Objektträger und der Linien auf dem Film Veranlassung gab. Es hatte den Vorteil, daß beim Vorliegen geringer Undichtigkeiten keine Luftfeuchtigkeit in die Kammer gelangen konnte, die sich sofort als Eis auf dem Präparat hätte niederschlagen müssen.

Die Dicke der Fluorwasserstoffschicht betrug 0.3 bis 0.5 mm. Für die Auswertung wurde sie durch Schattenaufnahmen genau ermittelt. Gegenüber der Blende an dem Fenster F_2 wurde mit sehr weicher Strahlung und kurzer Belichtungszeit der Röntgenshatten des Objektes aufgenommen, in welchem der stark absorbierende Kupferstab neben der schwächer absorbierenden Fluorwasserstoffhülle deutlich erkennbar war. Zur Eichung wurden entsprechend die Schattenbreiten von verschiedenen Kupferstäben bekannter Dicke vermessen, die an Stelle des Objektträgers in die gekühlte Kupferstange eingeschraubt wurden.

Die Aufnahmen wurden mit Kupferstrahlung gemacht (Siemens-Feinstruktur-Röhre; 55 kV; 10 mA. Belichtungszeit durchschnittlich 2 Stunden). Die außerdem noch versuchte Verwendung von Eisenstrahlung erforderte lange Belichtungszeiten und gab eine verhältnismäßig starke Allgemeinschwärzung, so daß nur die Kupferaufnahmen ausgewertet wurden. Auf den Röntgendiagrammen waren manchmal auch die Kupferlinien schwach zu sehen; daß dies bei den Versuchen von SIMON und v. SIMON mit festem Chlorwasserstoff nicht der Fall war, erklärt sich durch das höhere Absorptionsvermögen des Chlors.

Die Aufnahmen wiesen leicht vermeßbare, durchgehende Linien neben mehr oder weniger großen Punkten auf, was auf der unvermeidbar sehr unterschiedlichen Größe der Kristalle beruht. Eine Originalaufnahme ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Es wurde auch eine mikroskopische Betrachtung des Kristallpulvers vorgenommen. Sie erfolgte in der Weise, daß der Fluorwasserstoff auf einer mit



Fig. 2. DEBYE-SCHERRER-Diagramm von festem Fluorwasserstoff.

gekühltem Stickstoff durchströmten Kupferkapillare kondensiert wurde; dabei war das Objektiv des Mikroskopes durch ein mit fluorwasserstoff-festem Lack überzogenes Deckgläschen geschützt. Objektiv, Kapillare und Gaszuführung waren zur Vermeidung von Eis-

bildung auf der Kapillare in einem geschlossenen Glasgefäß untergebracht, das mit demselben Lack überzogen war und vor jedem Versuch längere Zeit mit trockenem Stickstoff durchspült wurde.

3. Die Elementarzelle.

Aufnahmen, die bei 151° absolut gemacht worden waren, zeigten dieselben Linien wie die Aufnahmen¹⁾ bei 91° absolut. Es liegt also in dem Gebiet von 0·48 bis 0·81 der absoluten Schmelztemperatur kein Umwandlungspunkt. Wegen des Dampfdruckes des Fluorwasserstoffes wäre ein Arbeiten bei noch höherer Temperatur schwierig gewesen. Bei Chlorwasserstoff liegt der Umwandlungspunkt der kubischen Modifikation in die niedriger symmetrische bei 0·60 der absoluten Schmelztemperatur. Es darf also mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die untersuchte beständige Kristallart die höchstsymmetrische des Fluorwasserstoffes ist.

Ausgewertet wurden die bei 91° absolut erhaltenen Aufnahmen, weil die Einstellung dieser Temperatur für wiederholte Belichtungen immer leicht zu reproduzieren war. Tabelle 1 enthält die korrigierten

Tabelle 1.

Nr.	Aufnahme 1			Aufnahme 2			Aufnahme 3			Intensität g mess
	Abstände d. Linien korrr. mm	Intensität geschätzt	d Å	Abstände d. Linien korrr. mm	Intensität geschätzt	d Å	Abstände d. Linien korrr. mm	Intensität geschätzt	d Å	
1	27·9	m	3·125	—	ss	—	28·3	m	3·080	—
2	30·5	st	2·863	30·7	st	2·846	30·6	st	2·855	—
3	33·9	s	2·584	34·3	s	2·555	33·9	s	2·584	—
4	36·2	s	2·425	36·8	s	2·382	36·5	m	2·406	5
5	38·9	st	2·263	38·5	st	2·286	38·4	st	2·292	11
6	40·6	s	2·172	41·1	s	2·148	—	—	—	—
7	41·4	m	2·132	42·1	m	2·098	42·2	m	2·094	—
8	49·2	ss	1·811	48·9	ss	1·828	—	—	—	4
9	52·7	st	1·699	52·6	m	1·702	52·3	m	1·713	10
10	56·7	s	1·588	56·6	ss	1·591	56·8	ss	1·586	—
11	61·3	m	1·480	61·1	s	1·484	61·3	m	1·480	5
12	69·2	m	1·330	68·9	m	1·335	68·2	m	1·347	10

ss sehr schwach; s schwach; m mittelstark; st stark.

¹⁾ Darüber hinaus waren aus wohl nur zufälligen Gründen auf den bei 153° absolut aufgenommenen Diagrammen noch einige schwache Linien zu sehen, die sich aber auch mit der weiter unten angenommenen Kristallsymmetrie in Einklang bringen ließen. Bei der im folgenden beschriebenen Auswertung der Diagramme sind sie nicht mit berücksichtigt, weil sie nicht sicher zu reproduzieren waren.

Meßwerte, die geschätzte Intensität und die nach der BRAGGSchen Gleichung berechneten Abstände der reflektierenden Netzebenen (d).

Es wurde auch versucht, die auf die einzelnen Linien aufgefallenen Strahlungsintensitäten durch Mikrophotometrierung und Vergleich mit einem Schwärzungskeil objektiv zu bestimmen, doch wirkte sich hierbei die durch die körnige Beschaffenheit des Präparates bedingte Ungleichmäßigkeit der Linienzüge sehr störend aus. Einige halbwegs verläßlich erscheinende Werte sind in der letzten Spalte von Tabelle 1 verzeichnet (in willkürlichen Dosiseinheiten). Bei der kristallographischen Auswertung der Diagramme wurden diese Intensitätsmessungen nicht benutzt, weil sie keinen für Intensitätsbetrachtungen geeigneten Reflexen zuzuordnen sind.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten wurde zunächst nach der HULLSchen Methode versucht. Hierbei wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß das Kristallsystem des Fluorwasserstoffes tetragonal oder hexagonal sei. Diese Annahme war zunächst rein willkürlich. Sie fand eine gewisse Stütze in dem Ergebnis der mikroskopischen Betrachtung. Die kristallinen Gebilde zeigten meistens ein nadelförmiges Aussehen. Häufig waren zwei Nadeln unter einem spitzen Winkel miteinander verwachsen. Danach besteht eine große Wahrscheinlichkeit für ein Kristallsystem mit einer ausgezeichneten Achsenrichtung. Mehr als dieser sehr allgemeine Hinweis war aus der mikroskopischen Betrachtung allerdings nicht zu gewinnen, weil es nicht gelang, eine zum genauen Erkennen der sehr kleinen Nadelquerschnitte ausreichende Vergrößerung einzustellen. Beim Gebrauch eines starken Objektivs (40 mal) war infolge der geringen Tiefenschärfe das an seiner Oberfläche stets ein wenig veränderliche Objekt nicht mehr scharf zu erkennen.

Bei der Ausrechnung wurden die besten Ergebnisse unter Annahme tetragonaler Symmetrie erzielt. Es ergaben sich die Gitterkonstanten $a_0 = 5.45 \text{ \AA}$ und $c_0 = 9.95 \text{ \AA}$; $a:c = 1:1.83$. Die Einzelergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Werte in Spalte 2 sind die Mittelwerte aus fünf Aufnahmen.

Die Dichte ist nach W. BILTZ¹⁾ 1.653 bei -93.8° , 1.658 bei -97.2° und 1.749 bei -191° . Daraus erhält man durch Extrapolation für 91° absolut $\rho = 1.735$, und damit berechnet sich $Z = 15.53 \sim 16$. Mit $Z = 16$ und den gefundenen Gitterkonstanten ergibt sich die

¹⁾ (W. BILTZ) L. L. BOUCHER, W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932) 61.

Tabelle 2.

Linien Nr.	Abstände der Linien (korr.) mm	$\sin^2 \vartheta$	hkl	$\left(h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}\right)$	$\log a_0$	a_0
1	28·4	0·06274	1 1 2	3·2	0·7398	5·49
2	30·7	0·07305	1 0 3	3·7	0·7384	5·47
3	33·3	0·08558	2 0 1	4·3	0·7366	5·45
4	36·8	0·1038	2 0 2	5·2	0·7359	5·44
5	38·6	0·1139	2 1 1	5·3	0·7401	5·50
6	40·7	0·1260	1 0 4	5·8	0·7396	5·49
7	41·7	0·1319	2 1 2	6·2	0·7321	5·40
8	49·0	0·1791	2 0 3	6·7	0·7389	5·48
9	52·4	0·2030	2 0 4	8·8	0·7317	5·39
10	56·6	0·2338	3 0 0	9·0	0·7366	5·45
11	61·2	0·2694	3 1 0	10·0	0·7324	5·40
12	68·8	0·3315	3 0 2	10·2	0·7367	5·45
			3 0 3	11·7	0·7358	5·44
			3 2 1	13·3	0·7328	5·41
			4 1 0	17·0	0·7311	5·51

Mittel: 5·45

Bei den Linien Nr. 4, 8 und 9 sind nach den HULLSchen Kurven jeweils beide Indizierungen möglich.

$$a_0 = 5·45; \quad c_0 = 9·95; \quad a_0^2/c_0^2 = 0·3; \quad c/a = 1·83; \quad Z = 16.$$

röntgenographisch ermittelte Dichte zu 1·787, welche um 3% höher ist als nach BILTZ.

Andere Indizierungsmöglichkeiten als diese tetragonale oder pseudotetragonale konnten ziemlich streng ausgeschlossen werden. Als möglich erschien zunächst noch eine hexagonale Indizierung mit dem Achsenverhältnis der hexagonalen dichtesten Kugelpackung und den Gitterkonstanten $a_0 = 5·17 \text{ \AA}$ und $c_0 = 8·45 \text{ \AA}$. Allerdings ergibt sich damit $Z = 10$, während in einer derartigen Packung als Zahlen gleichwertiger Kugeln nur 2, 4, 8, 16 usw. in Betracht kommen können. Selbst unter der Annahme, daß Lücken, wie etwa im Zentrum benzolartiger Sechseringe vorhanden seien, kommt man nicht auf $Z = 10$. Diese Indizierungsmöglichkeit muß also verworfen werden und die Ableitung der Struktur mit der oben angegebenen tetragonalen Zelle erfolgen.

4. Ableitung der Struktur.

Es ist bekannt, daß die Ionen O^{2-} , OH^- , F^- und das Molekül H_2O in den Kristallstrukturen ziemlich genau den gleichen Durchmesser von $2·7 \text{ \AA}$ besitzen und sich z. B. in manchen Silicaten unter Voraussetzung eines anderweitigen Valenzausgleiches gegenseitig strukturell ersetzen können. Unsere Vorstellungen von der Beziehung

des HF -Moleküls zu den oben genannten Ionen und dem H_2O -Molekül machen es wahrscheinlich, daß sich auch der HF -Durchmesser nicht weit von 2.7 \AA entfernen wird. Wir betrachten also zunächst das HF -Molekül als Kugel vom Radius 1.35 \AA .

Mit den Dimensionen der tetragonalen Zelle $a_0 = 5.45 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.95 \text{ \AA}$ und 16 Kugeln vom Durchmesser 2.7 \AA kommt man versuchsweise zu der in den Fig. 3 und 4 gezeichneten Molekülanordnung. In den Ebenen $(00l)$ herrscht die gleiche Anordnung wie in einer kubischen dichtesten Kugelpackung; gleichzeitig entspricht die Gitterkonstante von 5.45 \AA sehr genau dem doppelten HF -Durchmesser $2 \cdot 2.7 = 5.4 \text{ \AA}$.

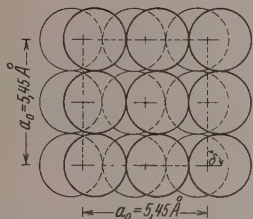


Fig. 3. Elementarzelle vom festen Fluorwasserstoff, Projektion auf $(00l)$. Der Drehungswinkel δ ist fiktiv.

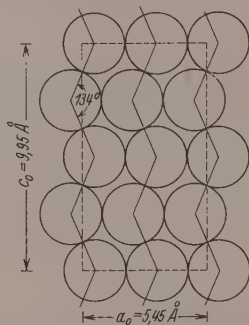


Fig. 4. Ketten von HF -Molekülen im festen Fluorwasserstoff. Projektion auf $(h00)$.

In jeder $(00l)$ -Schicht befinden sich innerhalb der Zelle 4 HF -Moleküle; es müssen also pro c_0 vier derartige Schichten übereinander liegen. Würde eine ideale kubisch-dichteste Packung vorliegen, so müßte die gegenseitige Verschiebung je zweier aufeinanderfolgender Schichten ein Viertel der Basisdiagonalen der Zelle betragen, und es ergäbe sich für c_0 der Wert $2a \cdot \sqrt{2} = 7.71 \text{ \AA}$, der um 2.24 \AA kleiner als der beobachtete Wert ist. Variieren wir versuchsweise die Verschiebung der Schichten soweit, bis c_0 gleich 9.95 \AA wird, so erhalten wir schließlich, wie aus Fig. 3 und 4 zu ersehen ist, als Verschiebungsbetrag $d = 1.05 \text{ \AA}$ und als Winkel dreier aufeinanderfolgender HF -Moleküle 134° .

Um Aussagen über die Verteilung von H und F machen zu können, muß die morphologische Entwicklung der Kristalle in Betracht gezogen und mit der abgeleiteten Struktur in Verbindung

gebracht werden. Die Kristalle sind in der Richtung der c -Achse nadelförmig gestreckt; es müssen also in dieser Richtung besonders starke Anziehungskräfte der Gitterbausteine vorhanden sein. Eine plausible Erklärung hierfür ist folgende: Fluorwasserstoff bildet im festen Zustand $H-F-H-F-H-F$ -Ketten, die in ihrer Längsrichtung durch Kräfte zusammengehalten werden, die chemischen Valenzen entsprechen, während der seitliche Zusammenhalt der Ketten nur durch VAN DER WAALSSche Kräfte erfolgt.

Es wäre nun zu bestimmen, um welche Abstände voneinander die Ketten in der Richtung der c -Achse verschoben sind und wie groß der Winkel δ ihrer Verdrehung gegenüber der Richtung a ist. Für die erste Bestimmung wäre eine Serie von $(00l)$ -Reflexen und für die zweite eine solche von $(hk0)$ -Reflexen erforderlich. Da von ersteren überhaupt keiner und von letzteren nur ein einziger vorliegt, können diese Bestimmungen nicht durchgeführt werden. Die in Fig. 3 und 4 zum Ausdruck kommenden c -Parameter und der Winkel $\delta=90^\circ$ besitzen also nur fiktiven Charakter. Es ist z. B. möglich, daß die HF -Moleküle in den Ketten nach der Symmetrie einer vierzähligen Schraubenachse aufeinander folgen, dann jedoch ebenfalls mit dem Verschiebungsbetrag $d=1.05 \text{ \AA}$ wie in Fig. 3 und 4.

Zum Schluß ist noch zu erörtern, ob der feste Fluorwasserstoff aus $(HF)_6$ -Komplexen bestehen kann, wie sie nach SIMONS und HILDEBRAND möglicherweise im gasförmigen Fluorwasserstoff vorhanden sind. Eine solche Anordnung von HF ist nicht möglich, denn erstens lassen sich die 16 HF der Zelle nicht rational in Sechsergruppen unterteilen, und zweitens würde sich selbst für 3 $(HF)_6$ keine plausible Verteilung innerhalb der tetragonalen Zelle ergeben. Die Feststellung zickzackförmiger HF -Ketten von unendlicher Länge im Kristall stimmt hingegen mit dem Befund von BAUER¹⁾, BEACH und SIMONS überein, wonach auf Grund von Elektronenbeugungsversuchen der Fluorwasserstoff im Gaszustand aus verschiedenen langen Bruchstücken zickzackförmiger Ketten besteht. Die Anordnung in diesen Ketten ist sogar im festen und im gasförmigen Zustande anscheinend quantitativ gleich, denn der Abstand $F-H-F$ wird kristallographisch zu 2.7 \AA gefunden und im Elektronenbeugungsversuch am Gase zu 2.55 \AA . Der Unterschied liegt innerhalb der Versuchsfehler. Der Winkel zwischen den

¹⁾ S. H. BAUER, I. Y. BEACH und J. H. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 19.

Fluoratomen ergibt sich kristallographisch zu etwa 134° und aus der Elektronenbeugung im Gaszustand zu $140^\circ \pm 5^\circ$. Diese Übereinstimmungen sind sehr gut.

5. Zusammenfassung.

Der unterhalb 190° absolut feste Fluorwasserstoff kristallisiert tetragonal oder pseudotetragonal und besitzt bei 91° absolut die Gitterkonstanten $a_0 = 5.45 \text{ \AA}$ und $c_0 = 9.95 \text{ \AA}$. Die Zelle ist wahrscheinlich einfach-primitiv und enthält vier zickzackförmige Ketten mit je 4 HF -Molekülen, die sich parallel der c -Achse zu $(HF)_\infty$ -Ketten fortsetzen. Der Abstand $F-H-F$ beträgt angenähert 2.7 \AA , der Winkel $FH-FH-FH$ ist rund 134° .

Herrn Dr. W. BÜSSEM (zur Zeit Porzellanfabrik Neuhaus) danken die beiden erstgenannten Verfasser (GÜNTHER und HOLM) für seine fördernde Mitwirkung bei der ersten Auswertung der Diagramme, die er ihnen bis zu seinem Fortgang aus Berlin zuteil werden ließ.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut und Mineralogisch-petrographisches
Institut der Universität.

Vorlesungs- und Praktikumsversuche über Grenzflächenlösungen.

Von

H. Dunken.

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle a. S.)

(Eingegangen am 24. 5. 39.)

Es werden einige für den Unterricht brauchbare alte und neue Versuche über Grenzflächenlösungen beschrieben.

Seit AGNES POCKELS und Lord RALEIGH die Eigenschaften „verunreinigter“ Wasseroberflächen untersuchten und von ihnen, LANGMUIR HARKINS, DEVEAUX, MARCELIN u. a. in jenen Verunreinigungen an der Wasseroberfläche Schichten von mit hydrophilen Teilen am Wasser gelösten Molekülen erkannt wurden, sind diese Oberflächen- und Grenzflächenlösungen Gegenstand vieler Messungen gewesen und in neuer Zeit zu einem der feinsten Hilfsmittel physikalisch-chemischer und biologischer Forschung geworden.

Die Orientierung der an Grenzflächen gelösten Moleküle ist mit den verschiedensten voneinander unabhängigen Methoden erwiesen. Das Entstehen und Verhalten von Grenzflächenlösungen¹⁾ kann aus der Gestalt und dem Kraftfeld der beteiligten Moleküle abgeleitet werden. Dem gegenüber sind noch längst nicht alle Möglichkeiten erschöpft, aus den Eigenschaften von Grenzflächenlösungen auf Form und Wirkung von Molekülen zu schließen, ungeachtet der Bedeutung von Grenzflächenlösungen für die Grenzflächenkatalyse und die Kolloidchemie. So katalysiert die Wasseroberfläche die Verdampfung von Kampfer²⁾. Ein in die Wasseroberfläche gebrachtes Stück Kampfer verdampft schneller, als ein gleichgroßes Kampferstück in Luft, weil die sich immer wieder bildende Grenzflächenlösung von Kampfer dauernd eine große Kampferoberfläche aufrechterhält. In gleicher Weise läßt sich im unten beschriebenen Versuch 3

¹⁾ Unter Grenzflächenlösungen werden hier Lösungen an Grenzflächen und Oberflächen verstanden; denn erstens ist die Oberfläche auch nur eine Grenzfläche, und zweitens spielen sich die für die hier behandelten Lösungen charakteristischen Vorgänge immer an einer Grenzfläche auch im engeren Sinne ab, ob nun die eine der aneinander grenzenden Phasen eine oder viele Molekülschichten dick ist.

²⁾ MARCELIN, Oberflächenlösungen. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff. S. 270.

die katalytische Wirkung der Grenzfläche Wasser/Hexan auf die Geschwindigkeit der Auflösung von Stearinsäure in Hexan als ein einfacher und durchsichtiger Fall von Grenzflächenkatalyse verstehen.

Im Rahmen einer umfassenderen Untersuchung konnten nun einige einfache Versuche über Grenzflächenlösungen erprobt und in eine für den Unterricht brauchbare Form gebracht werden. Die Versuche können zwar für sich allein nicht unbedingt beweisen, wohl aber das exakt bewiesene anschaulich zeigen. Um sie für den Unterricht fruchtbar zu machen, sind auch für zwei alte Versuche von POCKELS und DEVEAUX¹⁾ Vorschriften gegeben worden (Versuche 1 und 2).

1. Bildung einer Oberflächenlösung von Ölsäure auf Wasser.

Eine frisch mit Chromschwefelsäure gereinigte flache Kristallschale von mindestens 20 cm Durchmesser füllt man zur Hälfte mit Wasser. Die Oberfläche des Wassers stäubt man mit Talkum ein, was zweckmäßigerweise durch Beklopfen eines mit Talkumpulver gefüllten kleinen Beutels aus Verbandmull geschieht. Das Ende eines Glasstabes benetzt man mit Ölsäure und wischt diese fast vollständig wieder ab. Berührt man jetzt mit dem Glasstab die mit Talkum eingestäubte Wasseroberfläche, so bildet sich augenblicklich eine Oberflächenlösung von Ölsäure, deren Gebiet von Talkum frei wird.

2. Gasähnliches Verhalten einer Oberflächenlösung.

Eine Entwicklerschale mit geschliffenem Rand (für Platten 9×12) stellt man in eine größere Schale (für Platten 18×24) und beide auf eine Unterlage, die so justiert werden kann, daß der Rand der inneren Schale genau wagerecht steht. Diese Schale muß kurz vor dem Versuch mit Chromschwefelsäure gereinigt werden. Sie wird zum Versuch bis zum Rand mit Wasser gefüllt. Die Oberfläche des Wassers wird mehrmals mit Filtrierpapierstreifen abgezogen, rasch mit Talkum eingestäubt und mit einem wie beim ersten Versuch mit Ölsäure benetzten aber gut abgewischtem Glasstab berührt. Die sich bildende Oberflächenlösung soll nur einen kleinen Teil der zur Verfügung

¹⁾ Der Gedanke, ein von Wasser nicht benetzbares Pulver auf die Wasseroberfläche zu bringen, um die Bildung einer Oberflächenlösung an dem Zurückweichen des Pulvers zu erkennen, stammt von AGNES POCKELS, wie WO. OSTWALD (Kolloid-Z. 58 (1932) 3, Anm. 5) nachweist, und nicht von DEVEAUX, wie MARCELIN (a. a. O., S. 189) behauptet.

stehenden Wasseroberfläche einnehmen. Schiebt man nun einen paraffinierten Pappstreifen von der schmalen Seite der Schale her über das Wasser, so verkleinert sich die von Talkum freie Fläche der Oberflächenlösung; weicht man mit dem Streifen zurück, so nimmt die Oberflächenlösung wieder einen größeren Raum ein¹⁾.

3. Bildung einer Grenzflächenlösung von Stearinsäure.

Entsprechend den Oberflächenlösungen bilden sich an der Grenze von nicht mischbaren Flüssigkeiten Grenzflächenlösungen, wie sie z. B. von HARKINS²⁾ aus der Seifenmenge, die in durch Seifen stabilisierten Emulsionen an der Grenzfläche der Tröpfchen adsorbiert wird, als monomolekulare Filme nachgewiesen wurden, und wie sie von ASKEW und DANIELLI³⁾ unmittelbar mit der LANGMUIRSCHEN Waage an anderen Systemen untersucht worden sind.

Die Bildung einer solchen Grenzflächenlösung läßt sich in folgender einfachen Weise zeigen: In einer großen, flachen Schale überschichtet man Wasser mit Hexan. Verstäubt man jetzt Talkum über der Schale, so sinkt das Talkum durch den Kohlenwasserstoff hindurch und bleibt in der Grenzfläche Wasser Hexan liegen. Einige Kriställchen Stearinsäure läßt man gleichfalls durch das Hexan auf das Wasser fallen. Unter den als „Kampfertanz“ bekannten Bewegungserscheinungen bildet sich eine Grenzflächenlösung aus und das Talkum wird in der Grenzfläche zurückgeschoben. Nach einiger Zeit verschwindet die Grenzflächenlösung, das Talkum schließt sich wieder, weil die Stearinsäure sich aus der Grenzfläche heraus in dem Hexan löst. Die Entstehung einer Grenzflächenlösung kann wiederholt nach dem Einwerfen von frischer Stearinsäure vor sich gehen, bis das Hexan mit Stearinsäure gesättigt ist.

4. Einfrieren des Ordnungszustandes der Moleküle in einer Grenzflächenlösung.

Der in einer Grenzflächenlösung herrschende Ordnungszustand der Moleküle, etwa die Orientierung der Moleküle einer langkettigen Fettsäure mit der COOH -Gruppe zum Wasser, kann gewissermaßen eingefroren und dann auch getrennt von der Grenzfläche, an der er entstanden ist, erhalten und nachgewiesen werden.

¹⁾ Zu Versuch 1 und 2 vgl. A. MARCELIN, a. a. O., S. 189 und 202. ²⁾ HARKINS, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1674. J. phys. Chem. **36** (1932) 98. ³⁾ ASKEW und DANIELLI, Proc. Roy. Soc. London (A) **155** (1936) 695; zitiert nach ADAM, Physics and Chemistry of Surfaces. Oxford 1938.

a) In einem Becherglas wird auf Wasser 3 cm hoch gepulverte Stearinsäure geschichtet. Das Wasser wird bis zum Sieden erhitzt. Wenn die Stearinsäure vollständig geschmolzen ist, läßt man langsam erkalten. Die zu einer Platte erstarrte Stearinsäure wird abgehoben. Die am Wasser erstarrte Seite erweist sich als von Wasser benetzbar, wenn man z. B. Wasser darüberlaufen läßt. Von der an Luft erstarrten Seite rinnt das Wasser in Tropfen ab¹⁾.

b) Würde man den Versuch in gleicher Weise mit Stearinsäure auf Quecksilber anstellen, so würde sich die erstarrende Stearinsäure vom Quecksilber abheben und es wäre dann nur eine geringe oder gar keine Orientierung nachzuweisen.

Das Ablösen der Säure²⁾ verhindert man in folgender Anordnung: Auf einer sauberen Quecksilberoberfläche läßt man einen aus Runden von 3 mm gebogenen und geschweißten Ring schwimmen. Das Quecksilber erhitzt man und schmilzt in der von dem Ring umschlossenen Fläche soviel Stearinsäure auf, daß diese bis zum Rande des Ringes steht. Nach langsamem Erstarren der Stearinsäure kann diese als Scheibe mit dem Ring abgehoben werden. Die Schicht mit den am Quecksilber ausgerichtet erstarrten *COOH*-Gruppen kann mit schwarzer Ausziehtusche bemalt werden, auf der an Luft erstarrten Schicht zieht sich mit einem Pinsel aufgetragene Tusche in Tropfen zusammen.

5. Modellversuch über das Zustandekommen des „Lösungsstromes“.

Die Bewegungsvorgänge bei der Bildung einer Oberflächenlösung sind nach VOLMER und LANDT³⁾ als hydrodynamische Strömung an der Oberfläche des Lösungsmittels zu verstehen, dessen Moleküle sich zwischen die Moleküle des zu lösenden Stoffes schieben und diese gleichsam davontragen. Die Ursache für die Kraft, welche die Lösungsmittelmoleküle zwischen die zu lösenden Moleküle treibt, ist die Solvation der für die Bildung der Oberflächenlösung verantwortlichen Molekülgruppen.

¹⁾ In vielen Ansätzen verlief der Versuch, benetzbares Paraffin oder Naphthalin zu bekommen, in gleicher Weise angestellt, durchaus negativ, entgegen dem Befund von DEVEAUX (J. d. Phys. (6) 4 (1923) 184). ²⁾ Das Abheben der Säure wird auch in der bei WOLF-TRIESCHMANN (Praktische Einführung in die physikalische Chemie, Vieweg 1938, S. 107) gegebenen Vorschrift verhindert. ³⁾ VOLMER und LANDT, Z. physik. Chem. 122 (1926) 398. Vgl. dazu auch: NEUMANN, Z. Elektrochem. 44 (1938) 474 und dort zitiert: JOLY, J. Physique et Radium 8 (1933) 471.

Die Berechtigung dieser Anschauungsweise läßt sich in einem Versuch zeigen, bei dem sich der Ausbreitungsvorgang deutlich verfolgen läßt. Auf in einer flachen Schale befindlichen Tetrachlorkohlenstoff bringt man mit einem Spatel fein gepulverte Aktivkohle. Diese „breitet“ sich regelrecht aus und bedeckt bald die ganze Oberfläche. Wie bei der Oberflächenlösung die Solvation, so ist hier die der Solvation wesensgleiche Adsorption die treibende Kraft.

Man kann den Versuch umkehren: Bringt man an einen Haufen Aktivkohle einen Tropfen Tetrachlorkohlenstoff, so wird der Tropfen in die Kohle hineingezogen — eine alltägliche Erscheinung, aber nichts anderes, als die bewegungsmäßige Umkehrung der Ausbreitung von Holzkohle auf Tetrachlorkohlenstoff.

Dielektrische Untersuchungen an Lösungen von Fadenmolekülen.

Von

I. Sakurada und S. Lee.

(Aus dem Technisch-chemischen Institut der Kaiserl. Universität Kioto, Japan.)

(Eingegangen am 19. 4. 39.)

Im Anschluß an die früheren Untersuchungen über Cellulosederivate wurden synthetische hochpolymere Verbindungen und die entsprechenden monomeren Substanzen dielektrisch untersucht. Es wurden nämlich Benzollösungen von Mono- und Polychloropren, Mono- und Polyvinylacetat und Mono- und Polystyrol untersucht. Berechnet man das Dipolmoment in bezug auf das Grundmolekül, so ist es nicht nur von dem Polymerisationsgrad unabhängig, sondern ist annähernd gleich dem Moment des Grundmoleküls, bzw. des entsprechenden Monomeren. Es geht hieraus hervor, daß Fadenmoleküle in der Lösung keine starre langgestreckte Form besitzen, sondern sehr weich und leicht knüllbar sind.

Einleitung.

In der Chemie der niedermolekularen Stoffe hat die dielektrische Untersuchung der Lösungen sehr viel zur Aufklärung von Gestalt und Assoziation der Moleküle geleistet. Es ist verwunderlich, daß diese Methode bisher wenig für die Erforschung von hochpolymeren Fadenmolekülen verwendet worden ist, zumal da die Frage der Form und Assoziation jetzt in den Brennpunkt der Untersuchung der Hochpolymeren steht.

Vor etwa 5 Jahren¹⁾ wurde von uns gezeigt, daß zwei verschieden viscose Triacetylcellulosen in Chloroformlösung annähernd übereinstimmende und dieselbe spezifische Polarisierung besitzen wie Cellobioseoktaacetat und Glucosepentaacetat. Damals wurde schon darauf hingewiesen, daß diese Tatsache entweder bedeutet, daß Acetylcellulose übereinstimmend mit der Annahme von K. HESS und Mitarbeitern niedermolekular gelöst und im elektrischen Wechselfeld frei orientierbar ist, oder daß die Dipolgruppen der Acetylcellulosemoleküle weitgehende Drehbarkeit besitzen, so daß es ausgeschlossen ist, daß sie in Lösung ausschließlich starre langgestreckte Fadenmoleküle darstellen. Die Untersuchungen wurden an Chloroformlösungen der Triacetylstärke und Benzollösungen der Tribenzyl- und Palmityl-

¹⁾ I. SAKURADA und S. LEE, J. Soc. chem. Ind. Japan (B) **37** (1934) 331. Kolloid-Z. **71** (1935) 94.

cellulose bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt¹⁾ und es wurde gefunden, daß das Dipolmoment in bezug auf das C_6 -Grundmolekül größenordnungsmäßig dasselbe wie bei niedermolekularen Substanzen ist. Es wurden ferner DK-Messungen von Acetonlösungen verschiedener Nitrocellulosen und des Cellits, Äthylacetatlösungen und Hexan-Acetonlösungen von Nitrocellulosen bei verschiedener Wellenlänge vorgenommen²⁾. Das Dipolmoment in bezug auf das C_6 -Grundmolekül ist nur schwach abhängig von Wellenlänge, Nitrierungsgrad und Viscosität. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Spezifische Polarisierung und Dipolmoment der verschiedenen Cellulosederivate und ihrer verwandten Substanzen.

(Das Dipolmoment bedeutet das in bezug auf das $C_6H_{10}O_5$ -Grundmolekül berechnete.)

Substanz	Zahl der umgesetzten OH-Gruppen	Lösungsmittel	n_D^{20}/c	Polymerisationsgrad nach STAUDINGER	Spezifische Polarisierung	Dipolmoment $\mu_G \cdot 10^{18}$
Glucosepentacetat . . .	5	Benzol	0'018	1	0'568	2'43
Glucosepentacetat . . .	5	Chloroform	0'021	1	0'508	2'24
Cellobioseoctacetat . . .	4	Chloroform	0'023	2	0'454	1'94
Triacetylcellulose 1. . .	3	Chloroform	0'067	13	0'450	1'76
Triacetylcellulose 2. . .	2'9	Chloroform	0'440	84	0'440	1'75
Triacetylstärke	3	Chloroform	1'74	1740	0'426	1'75
Sekundäre Acetylcellulose	2'35	Dioxan	1'243	124	0'643	2'28
Sekundäre Acetylcellulose	2'35	Aceton	1'243	124	0'523	1'88
Dibenzylcellulose	2'2	Benzol	1'15	—	0'664	2'56
Tribenzylcellulose . . .	3	Benzol	0'226	—	0'742	3'08
Äthylcellulose	2'57	Benzol	0'885	—	1'158	3'26
Palmitylcellulose	2'7	Benzol	0'308	—	0'400	1'91
Nitrocellulose 1.	2'2	Aceton	1'49	135	0'454	1'79
Nitrocellulose 2.	1'8	Aceton	3'86	351	0'466	1'76
Nitrocellulose 3.	2'8	Aceton	2'63	239	0'447	1'78
Nitrocellulose 4.	2'7	Aceton	9'65	877	0'413	1'67

Die Bestimmungen wurden bei 20° C durchgeführt; die Wellenlänge beträgt bei sekundärer Acetylcellulose und Nitrocellulosen 80 m und bei allen übrigen 300 m.

Aus dem von dem Polymerisationsgrad fast unabhängigen Dipolmoment μ_G und der Frequenzunabhängigkeit der Orientierungspola-

¹⁾ I. SAKURADA und S. LEE, Kolloid-Z. 82 (1938) 67.

²⁾ S. LEE und I. SAKURADA, Kolloid-Z. 82 (1938) 194.

risation geht hervor, daß für die Orientierungspolarisation nicht die Ausrichtung der Riesenmoleküle, sondern die der einzelnen Dipolgruppen verantwortlich ist. Es folgt hieraus, daß Cellulosederivate in Lösung keine starren langgestreckten Moleküle darstellen.

Inzwischen wurden in den Vereinigten Staaten Untersuchungen über Polyester von ω -Oxydekansäuren in zwei verschiedenen Laboratorien¹⁾ durchgeführt, und die Versuchsergebnisse stimmen vollkommen mit denen überein, die wir bei Cellulosederivaten erhalten haben.

In der vorliegenden Abhandlung soll über die dielektrischen Untersuchungen der Benzollösungen von Mono- und Polychloropren, Mono- und Polyvinylacetat und Mono- und Polystyrol berichtet werden.

Allgemeines.

Für die Messung der DK wurde die früher beschriebene Resonanzapparatur verwendet und die Messung bei 20° C bei einer Wellenlänge von 85 m durchgeführt. Die spezifische Orientierungspolarisation p_0 wurde auf übliche Weise ermittelt und das Dipolmoment in bezug auf das Grundmolekül durch folgende Gleichung berechnet:

$$\mu_G = \sqrt{\frac{G \cdot p_0 \cdot T}{K}} \quad (1)$$

$$K = \frac{4\pi}{3} N_2 \cdot \frac{1}{3k},$$

wobei G das Molekulargewicht eines Grundmoleküls, T die Absoluttemperatur und μ_G das Dipolmoment in bezug auf das Grundmolekül bedeutet. Kennt man den Polymerisationsgrad n , so ergibt sich das Dipolmoment des Riesenmoleküls wie folgt:

$$\mu = \sqrt{\frac{n \cdot G \cdot p_0 T}{K}} = \sqrt{n} \cdot \mu_G. \quad (2)$$

In der vorliegenden Untersuchung wurde der Polymerisationsgrad mit Hilfe der STAUDINGERSchen Viscositätsgleichung ermittelt.

Experimenteller Teil.

Mono- und Polychloropren.

Monochloropren. Reines Monochloropren wurde uns freundlicherweise von Herrn HURUKAWA überlassen. $d_4^{20} = 0.95385$, $n_D^{20} = 1.45895$, Molekularrefraktion $P_E = 25.36$, Viscosität bei 20° C 0.394 centipoise.

¹⁾ W. B. BRIDGMAN, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1579; **60** (1938) 530. J. WYMAN jun., J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 328.

Polychloropren 1. Das obige reine Monochloropren wurde bei Zimmertemperatur in einer Flasche ohne Katalysator im Laufe von 5 Tagen polymerisiert und im Eisschrank bis zur Messung aufbewahrt. Entfernt man durch Vakuumdestillation die noch vorhandenen monomeren Reste, so wird die Substanz in Benzol unlöslich. Wir haben daher die Messung mit dem Gemisch von monomerem und polymerem Chloropren durchgeführt und nach der Messung den Gehalt an Polychloropren folgenderweise ermittelt:

durch Destillation von 1.49%iger Benzollösung: 50.1%.

durch Fällung der obigen Lösung mit Alkohol: 45.3%.

durch Destillation von 6.16%iger Benzollösung: 54.1%.

durch Fällung der obigen Lösung mit Alkohol: 55.4%.

Der Gehalt an Polychloropren beträgt daher durchschnittlich etwa 50%.

Polychloropren 2. Die Polymerisation wurde im Eisschrank durchgeführt, und nachher wurde bis 40° C erhitzt. Der wie oben ermittelte Polymerisationsgrad beträgt 39.9%, 35.8% bzw. 37.5%, daher durchschnittlich 37.8%.

Polymerisationsgrad. Die Bestimmung der spezifischen Viskosität, die für die Berechnung von Polymerisationsgraden nötig ist, wurde ebenfalls an Benzollösungen von dem Gemisch durchgeführt, aber die η_{sp}/c -Werte wurden so berechnet, als ob das monomere Chloropren Lösungsmittel wäre. Ergebnisse der Messung der Viskosität sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

Polychloropren 1.

Konzentration der Lösung in Proz.	0	0.2521	0.4623	0.640	0.7925
η_{sp}	—	0.222	0.421	0.606	0.792
η_{sp}/c	0.840	0.880	0.911	0.948	1.000

Molekulargewicht 24800, Polymerisationsgrad 280.

Polychloropren 2.

Konzentration der Lösung in Proz.	0	0.1807	0.3320	0.4597	0.5692
η_{sp}	—	0.154	0.287	0.402	0.503
η_{sp}/c	0.838	0.851	0.865	0.875	0.884

Molekulargewicht 24700, Polymerisationsgrad 279.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, stimmen die beiden $(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$ -Werte fast überein. Da die K_m -Konstante von der STAUDINGERSchen Viscositätsgleichung bei Polychloropren noch nicht bekannt ist, wurde der Polymerisationsgrad unter Verwendung der K_m -Konstante für Kautschuk¹⁾ und zwar $K_m = 3 \cdot 10^{-4}$ ermittelt. Er beträgt 280 und das Molekulargewicht 24800. Die Werte müssen größenordnungs- mäßig richtig sein.

Ergebnisse der DK-Messungen sind in den Tabellen 3, 4 und 5 angegeben.

Tabelle 3. Dielektrische Daten von Monochloropren-Benzol.

Konzentration c %	Dichte d	DK ϵ	Spezifische Polarisation von Monochloropren p	Molekular- polarisation von Monochloropren P
0·0000	0·87929	2·283	0·7735	68·50
1·0324	0·87997	2·3080	0·7620	67·44
2·0747	0·88079	2·3318	0·7441	65·85
3·7990	0·88233	2·3750	0·7489	66·28
5·6082	0·88372	2·4205	0·7497	66·35
8·0543	0·88593	2·4810	0·7431	65·76
11·6407	0·88900	2·5722	0·7368	65·21
100·0000	0·95385	4·914	0·5935	52·53

$$P_0^\infty = 43 \cdot 14, \mu = 1 \cdot 42 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

Tabelle 4. Dielektrische Daten von Polychloropren I-Benzol.

Konzentration c^* %	Dichte d	DK ϵ	Spezifische Polarisation von Polychloropren* p
0·0000	0·87929	2·283	0·7685
1·4901	0·88175	2·3209	0·7445
2·7694	0·88352	2·3509	0·7285
6·1601	0·88946	2·4346	0·7145
6·3182	0·88974	2·4387	0·7144

* Die Zahlen beziehen sich auf das Gemisch von monomerem und polymerem Chloropren.

$$P_E (\text{Gemisch}) = 24 \cdot 33,$$

$$P_E (\text{Polychloropren}) = 22 \cdot 75$$

$$P_0^\infty (\text{Gemisch}) = 43 \cdot 67,$$

$$P_0^\infty (\text{Polychloropren}) = 44 \cdot 75$$

$$\mu_G = 1 \cdot 45 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

¹⁾ H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. S. 396.

Tabelle 5. Dielektrische Daten von Polychloropren II-Benzol.

Konzentration c^* %	Dichte d	DK ϵ	Spezifische Polarisation von Polychloropren* p
0.0000	0.87915	2.2830	0.7685
1.9232	0.88135	2.3299	0.7439
2.1913	0.88168	2.3361	0.7399
4.0518	0.88415	2.3833	0.7405
5.9443	0.88656	2.4288	0.7303
7.8180	0.88915	2.3732	0.7201
13.454	0.89849	2.6213	0.7104

* Die Zahlen beziehen sich auf das Gemisch von monomerem und polymerem Chloropren.

$$P_E (\text{Gemisch}) = 24.59, \quad P_E (\text{Polychloropren}) = 22.75$$

$$P_0^\infty (\text{Gemisch}) = 43.41, \quad P_0^\infty (\text{Polychloropren}) = 44.45$$

$$\mu_G = 1.45 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

Die in Tabelle 4 und 5 angegebene Orientierungspolarisation von Polychloropren bei unendlicher Verdünnung wurde durch folgende Gleichung berechnet:

$$p_0^\infty (\text{Gemisch}) = f_1 p_0^\infty (\text{Polymer}) + f_2 p_0^\infty (\text{Monomer}),$$

$$P_0^\infty (\text{Polymer}) = G \cdot p_0^\infty (\text{Polymer}),$$

f_1 bzw. f_2 bedeuten die Fraktion von Polymerem bzw. Monomerem in dem Gemisch.

Mono- und Polyvinylacetat.

Monovinylacetat. Monovinylacetat wurde uns freundlicherweise von Dr. SUMIJA und Herrn YAMADA überlassen. Das rohe Acetat wurde nach der Entwässerung mit CaCl_2 zweimal destilliert.

$$K_p \text{ } 72.0 \sim 72.8^\circ \text{ C. } d_4^{20} = 0.92871, \quad n_D^{20} = 1.39489.$$

Polyvinylacetat. Polyvinylacetat, das uns ebenfalls von Dr. SUMIJA und Herrn YAMADA überlassen worden ist, wurde durch fraktionierte Fällung gereinigt und in zwei Fraktionen geteilt.

Polymerisationsgrad. Der Polymerisationsgrad der zwei Fraktionen wurde viscosimetrisch nach H. STAUDINGER ermittelt.

Tabelle 6.
Polyvinylacetat (A).

Konzentration der Lösung in Proz.	0	0.0735	0.1380	0.3485	0.3465
η_{sp}	—	0.0549	0.1053	0.19705	0.2786
η_{sp}/c	0.733	0.746	0.768	0.792	0.804

Molekulargewicht 24200, Polymerisationsgrad 281.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Polyvinylacetat (B).

Konzentration der Lösung in Proz.	0	0·0980	0·1910	0·227	0·263
η_{sp}	—	0·1901	0·4081	0·4986	0·5925
η_{sp}/c	1·810	1·940	2·137	2·195	2·250

Molekulargewicht 60000, Polymerisationsgrad 697.

Die Ergebnisse der DK-Messungen sind in den Tabellen 7, 8 und 9 angegeben.

Tabelle 7. Dielektrische Daten von Monovinylacetat-Benzol.

Konzentration c %	Dichte d	DK ϵ	Spezifische Polarisation von Monovinylacetat p	Molekular- polarisation von Monovinylacetat P
0·000	0·87919	2·283	1·008	86·80
1·43284	0·87958	2·3350	0·9968	85·77
1·82209	0·87982	2·3493	0·9933	85·47
2·72415	0·88010	2·3821	0·9884	85·05
4·15762	0·88053	2·4341	0·9801	84·34
6·25232	0·88134	2·5094	0·9656	83·09
8·15453	0·88189	2·5812	0·9619	82·77
10·58583	0·88283	2·6685	0·9464	81·43
17·90559	0·88569	2·9482	0·9205	79·21
100·000	0·92871	6·203	0·6830	58·77

 $P_E = 22·11$, $P_0^\infty = 64·69$, $\mu = 1·75 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

Tabelle 8. Dielektrische Daten von Polyvinylacetat (A)-Benzol.

Konzentration c %	Dichte d	DK ϵ	Spezifische Polarisation von Polyvinylacetat (A) p	Grundmolekular- polarisation von Polyvinylacetat (A) P
------------------------	---------------	------------------	---	---

0·0000	0·87920	2·283	0·9440	81·20
1·49283	0·88267	2·3379	0·9240	79·51
1·76780	0·88334	2·3480	0·9211	79·26
3·88991	0·88828	2·4252	0·9026	77·67
6·14907	0·89357	2·5133	0·9021	77·63
8·11574	0·89848	2·5926	0·8982	77·29
11·05474	0·90553	2·7188	0·8973	77·22
16·35094	0·91903	2·9643	0·8901	76·59

 $P_E = 20·03$, $P_0^\infty = 61·17$, $\mu_G = 1·71 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

Tabelle 9. Dielektrische Daten von Polyvinylacetat (B)-Benzol.

Konzentration c %	Dichte d	DK ϵ	Spezifische Polarisation von Polyvinylacetat (B) p	Grundmolekular- polarisation von Polyvinylacetat (B) P
0·0000	0·87913	2·283	0·9250	79·60
1·47503	0·88268	2·3360	0·90541	77·91
1·86691	0·88362	2·3501	0·90285	77·69
2·65508	0·88556	2·3780	0·89395	76·92
4·14889	0·88907	2·4328	0·89058	76·63
6·36199	0·89452	2·5156	0·88257	75·95
8·04551	0·89880	2·5824	0·88092	75·80
10·21915	0·90418	2·6729	0·88087	75·80

$$P_E = 20·03, \quad P_0^\infty = 59·46, \quad \mu_G = 1·68 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

Mono- und Polystyrol.

Monostyrol. Rohes Monostyrol wurde durch mehrmalige Entwässerung und Destillation gereinigt. $d_4^{20} = 0·90200$, $n_D^{20} = 1·54078$.

Polystyrol. Aus käuflichem Präparat „Trolitul“ wurden durch fraktionierte Ausfällung zwei Fraktionen von verschiedenem Polymerisationsgrad erhalten.

Polymerisationsgrad. Der Polymerisationsgrad wurde viscosimetrisch nach H. STAUDINGER ermittelt.

Tabelle 10.

Polystyrol A.

Konzentration der Lösung in Proz.	0	0·124	0·535	0·821	1·353
η_{sp}	—	0·0269	0·1259	0·2000	0·3438
η_{sp}/c	0·224	0·217	0·235	0·244	0·254

Molekulargewicht 12900, Polymerisationsgrad 124.

Polystyrol B.

Konzentration der Lösung in Proz.	0	0·088	0·2570	0·4065	1·003
η_{sp}	—	0·0674	0·2067	0·3460	0·9730
η_{sp}/c	0·742	0·766	0·805	0·852	0·970

Molekulargewicht 42900, Polymerisationsgrad 412.

Die Tabellen 10, 11 und 12 geben die dielektrischen Daten wieder.

Tabelle 11. Dielektrische Daten von Monostyrol-Benzol.

Konzentration c %	Dichte d	DK ϵ	Spezifische Polarisation von Monostyrol p	Molekular- polarisation von Monostyrol P
0.0000	0.87919	2.283	0.3678	38.28
2.7403	0.87972	2.2886	0.3710	38.61
4.0008	0.88006	2.2908	0.3683	38.33
6.0715	0.88051	2.2952	0.3694	38.44
8.0577	0.88079	2.2991	0.3699	38.50
9.7842	0.88104	2.3011	0.3676	38.25
13.5386	0.88196	2.3074	0.3660	38.08
100.000	0.90200	2.4590	0.3627	37.75

$$P_E = 36.24, \quad P_0^\infty = 2.04, \quad \mu = 0.1 \cdot 10^{-18}.$$

Tabelle 12. Dielektrische Daten von Polystyrol A-Benzol.

Konzentration c %	Dichte d	DK ϵ	Spezifische Polarisation von Polystyrol A p	Grundmolekular- polarisation von Polystyrol A P
0.0000	0.87920	2.283	0.3335	34.70
1.3741	0.88166	2.2873	0.3292	34.26
2.0454	0.88275	2.2899	0.3361	34.97
3.9031	0.88597	2.2965	0.3376	35.13
5.8395	0.88931	2.3015	0.3323	34.58
7.4233	0.99214	2.3066	0.3320	34.55

$$P_E = 33.30, \quad P_0^\infty = 1.4, \quad \mu_G = 0.08 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

Tabelle 13. Dielektrische Daten von Polystyrol B-Benzol.

Konzentration c %	Dichte d	DK ϵ	Spezifische Polarisation von Polystyrol B p	Grundmolekular- polarisation von Polystyrol B P
0.0000	0.87919	2.283	0.3410	35.05
1.4342	0.88179	2.2883	0.3392	35.29
2.1118	0.88292	2.2904	0.3374	35.10
3.9935	0.88604	2.2965	0.3370	35.07
5.6830	0.88874	2.3014	0.3356	34.93
7.4554	0.89187	2.3071	0.3347	34.83

$$P_E = 33.30, \quad P_0^\infty = 1.75, \quad \mu_G = 0.09 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

Diskussion.

In Tabelle 14 sind spezifische Polarisation p , Dipolmoment μ und Dipolmoment in bezug auf das Grundmolekül μ_G von den oben untersuchten Substanzen und von Mono- und Polyinden angegeben. μ_G von Polyinden wurde aus den Daten von W. GALLAY im Laboratorium von Wo. OSTWALD¹⁾ berechnet.

Tabelle 14. Vergleich des Dipolmoments von verschiedenen Fadenmolekülen mit dem des entsprechenden Monomeren bzw. Grundmoleküls.

Substanz	Molekulargewicht	Polymerisationsgrad	Spez. Polarisation p	Dipolmoment	
				$\mu_G \cdot 10^{18}$	$\mu \cdot 10^{18}$
Chloropren	88'5	1	0'7735	1'42	1'42
Polychloropren 1	24800	280	0'7625	1'45	24'3
Polychloropren 2	24700	279	0'7600	1'45	24'2
Vinylacetat	86'05	1	1'008	1'75	1'75
Äthylacetat	88'05	1	1'066 (25° C)	1'86	1'86
Polyvinylacetat A	24200	281	0'9440	1'71	28'7
Polyvinylacetat B	60000	697	0'9250	1'68	44'4
Styrol	104'05	1	0'3678	0'1	0'1
Polystyrol A	12900	124	0'3335	0'08	0'89
Polystyrol B	42900	412	0'3410	0'09	1'83
Inden	116	1	0'367 (25° C)	0'44	0'44
Polyinden 1	603	5'2	0'368 (25° C)	0'60	1'37
Polyinden 2	855	7'4	0'376 (25° C)	0'64	1'74
Polyinden 3	1039	8'9	0'354 (25° C)	0'58	1'73
Polyinden 4	1135	9'8	0'353 (25° C)	0'61	1'91
Polyinden 5	1490	12'8	0'252 (25° C)	0'61	2'18

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, daß das Dipolmoment in bezug auf das Grundmolekül nicht nur vom Polymerisationsgrad unabhängig, sondern wenig verschieden von dem des Monomeren bzw. dem des entsprechenden Grundmoleküls ist. Diese Ergebnisse stimmen vollkommen mit denen unserer früheren Untersuchungen über Cellulosederivate und Acetylstärke, sowie mit denen von amerikanischen Forschern über Polyester aus ω -Oxydekansäure überein. Es läßt sich daher allgemein folgendes für das Verhalten der Dipol-

¹⁾ W. GALLAY, Kolloid-Z. 57 (1931) 1.

gruppen in Fadenmolekülen sagen: Mehrere Dipolgruppen gehören zwar dem gleichen sehr langen kinetischen Molekül an, jedoch ist das innere Feld des Moleküls auf jedem Dipol so klein, daß die beiden Nachbargrundmoleküle die Dipolgruppen des in der Mitte liegenden Grundmoleküls fast nicht beeinflussen können. Irgendeine Gruppe eines sehr langen Fadenmoleküls wird sich so verhalten, als ob sie bind-fadenähnlich weich mit dem Anfangspunkt des Moleküls verbunden wäre¹⁾. Die einzige Beschränkung ihrer Beweglichkeit ist dann die Bedingung, daß der Abstand zwischen der Gruppe und dem Anfangspunkt des Moleküls niemals größer als die entsprechende Länge beim gerade gestreckten Molekül sein kann. Ein Fadenmolekül kann daher in Lösung keine starre, langgestreckte Form darstellen, sondern ist durch seine weitgehende freie Drehbarkeit der Bindungen und Beweglichkeit der Gruppen stark geknüllt oder gekräuselt.

Obwohl die annähernde formale Richtigkeit des STAUDINGERSchen Viscositätsgesetzes von verschiedenen Seiten bestätigt worden ist, liegt bekanntlich für die STAUDINGERSche Annahme, daß Fadenmoleküle in der Lösung starre langgestreckte Form haben, kein positiver Beweis vor. H. STAUDINGER schreibt z. B. wie folgt²⁾: „Diese einfache Beziehung zwischen spezifischer Viscosität und Kettenlänge in einer polymerhomologen Reihe und der spezifischen Viscosität polymeranaloger Vertreter verschiedener polymerhomologer Reihen wird nur durch die Annahme verständlich, daß die Makromoleküle der Cellulose und ihrer Derivate ein gleiches Bauprinzip haben, und zwar müssen diese Moleküle auch in Lösung in Form von langgestreckten elastischen Fäden vorliegen, sie müssen also annähernd die gleiche Form besitzen wie im kristallisierten Zustand. Wenn diese langen Moleküle in Lösung geknäuel wären, wie z. B. W. KUHN angenommen hat, so wäre diese einfache Viscositätsbestimmung nicht verständlich; denn diese Knäuelung sollte einmal bei hoch- und niedermolekularen Produkten und weiter auch in den verschiedenen polymerhomologen Reihen nicht mit dieser Gesetzmäßigkeit erfolgen.“ Gegen diese STAUDINGERSche Annahme wurde von uns aus der theoretischen Viscositätsgleichung von EINSTEIN, EISENSCHITZ, KUHN bzw. GUTH in übersichtlicher Weise die STAUDINGERSche empirische Viscositätsgleichung abgeleitet³⁾. Die spezifische Viscosität der hochmolekularen

1) Vgl. hierzu L. EBERT, Leipziger Vorträge 1929, 44. 2) H. STAUDINGER und G. DAUMILLER, Liebigs Ann. Chem. 529 (1937) 260. 3) I. SAKURADA, Z. physik. Chem. (B) 38 (1938) 407.

Fadenmoleküle steigt proportional dem Molekulargewicht nicht darum an, weil — wie STAUDINGER annimmt — die Moleküle in der Lösung vollkommen langgestreckt sind, sondern darum, weil die langen Fadenmoleküle mit zunehmendem Molekulargewicht immer stärker und zwar proportional der dritten Wurzel aus dem Molekulargewicht geknüllt werden. Diese Folgerung, daß Fadenmoleküle sehr weich und leicht knüllbar sind, stimmt mit den Ergebnissen der vorliegenden dielektrischen Untersuchung sehr gut überein.

Zum Schluß sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Assoziationstendenz von Fadenmolekülen auch von der der niedermolekularen Substanz nicht wesentlich verschieden ist, da in den beiden Fällen die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Polarisierung vollkommen ähnlich ist.

Herrn Prof. Dr. G. KITA danken wir vielmals für sein liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit.

Über die Energieverhältnisse der $OH-OH$ -Bindung.

Von

H. Harms.

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 5. 39.)

Es werden die Arbeiten berechnet, die gegen die elektrostatische Dipolanziehung bei der Trennung zweier assoziierter Dipole zu leisten sind. Die berechneten elektrostatischen Bindungsenergien stehen mit den experimentell ermittelten in guter Übereinstimmung und ermöglichen, was beispielhaft an Fragen der Löslichkeit aufgezeigt wird, ohne besondere Hypothese das molekularphysikalische Verständnis für die makroskopischen Eigenschaften der Stoffe.

Die Voraussetzungen einer folgerichtigen chemischen Molekularphysik sind in ganz hervorragender Weise klare Vorstellungen über ihre Grundlagen. Als ein äußerst einfaches und nützliches Grundelement der Molekularphysik hat sich zu einer ersten Charakterisierung der Ladungsverteilung innerhalb der Moleküle das permanente Dipolmoment erwiesen. Da nicht nur in den wissenschaftlichen Veröffentlichungen der letzten Jahre, sondern auch in Büchern und Lehrbüchern unter Benutzung von Maßzahlen grobe Verstöße gegen die richtige Anwendung der Dipolmomente vorliegen und auf Grund dieser Verstöße weitgehende Folgerungen gezogen werden, ist es erforderlich, diese an sich schon längst geübten und so einfachen Anwendungen einmal quantitativ darzustellen. Das geschieht durch eine einfache Rechnung¹⁾.

Welcher Art die genannten Verstöße sind, geht beispielhaft und in sehr charakteristischer Weise aus den Folgerungen hervor, die aus der Tabelle 1 gezogen werden, welche die Dipolmomente verschiedener organischer Substanzen und ihre Löslichkeiten in Wasser zahlenmäßig enthält.

¹⁾ Eine umfassende Darstellung über die Anwendung der Dipolmomente gibt der Artikel „Dielektrische Polarisation“ von O. FUCHS und K. L. WOLF im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. VI, 1, S. 234 bis 430. Siehe auch dort Literaturangaben und Kritik über Momentmessungen, deren Auswertung und Anwendung.

Tabelle 1¹⁾. Löslichkeiten von Flüssigkeiten in Wasser bei 20° C.

Substanz	Löslichkeiten in %	Dipol- moment
Benzol	0·06	0
Nitrobenzol	0·19	4·19
Anilin	3·49	1·51
Phenol	8·2	1·70
Methyljodid	1·40	1·60
Äthyljodid	0·40	1·66
Äthylbromid	0·9	1·9
Äthylalkohol	∞	1·70
Propyljodid	0·11	1·6
Propylbromid	0·24	1·85
Propylchlorid	0·27	2·0
Propylalkohol	∞	1·7
Wasser	—	1·85

Da aus dem primitiven Vergleich der Maßzahlen für die Dipolmomente und der Löslichkeiten keinerlei Zusammenhang zu ersehen ist, glaubt man die bewährten Vorstellungen der elektrostatischen Dipolanziehung widerlegt zu haben und glaubt fälschlicherweise, daß nämlich die bisherigen Vorstellungen angeblich versagen, die „Wasserstoffbindungen“ für das besondere Verhalten der stofflichen Substanzen, deren Moleküle NH_2 -, OH -, $COOH$ -Gruppen tragen, voll verantwortlich machen zu müssen²⁾.

¹⁾ Tabelle 1 wurde einer Arbeit von J. H. HILDEBRAND (Sci. Pap. Bur. Stand. 83 (1936) 21) entnommen und durch Angaben über Löslichkeiten und Dipolmomente von Methyljodid, Äthylbromid und Propylbromid weiter vervollständigt.

²⁾ Siehe hierzu: J. H. HILDEBRAND, loc. cit.; J. H. HILDEBRAND, Solubility of Non-Electrolytes, Reinhold Publishing Corporation, New York 1936, S. 149; B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938, S. 170; zu dem Buch von B. EISTERT siehe K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 20; W. HÜCKEL, Österreich. Chem.-Ztg. 8 (1939) 161, worauf weiter unten noch eingegangen wird. HILDEBRAND glaubt, um an einem Beispiel näher auszuführen, bei seinen Löslichkeitsuntersuchungen eine Reihe von Lösungen (gemeint sind die in der obigen Tabelle 1 zusammengefaßten Flüssigkeitsgemische) gefunden zu haben, deren Verhalten man als höchst abnorm bezeichnen müsse, wolle man eine Erklärung auf Grund der Dipole allein geben. Berücksichtige man jedoch die „Wasserstoffbindungen“, so verhielten sich diese Lösungen durchaus „vernünftig“. So unterscheiden sich die Dipolmomente der Äthyl- und Propylhalogenide von den entsprechenden Alkoholen nur wenig; ihre Löslichkeiten in Wasser sollten, wenn

Eine zentrale Frage, die bei allen Theorien über die Natur der Bindungen im Mittelpunkt der Betrachtungen steht, ist die Frage, ob auf Grund der entwickelten theoretischen Vorstellungen die Bindungsenergien, die oft experimentell mit großer Genauigkeit bestimmbar sind, rechnerisch richtig ermittelt werden können. Der Wert oder Unwert solcher theoretischen Vorstellungen kann dann oft unmittelbar aus den Abweichungen der rechnerischen und experimentellen Ergebnisse beurteilt werden. Da in der Literatur auf Grund der klassischen Vorstellungen nur vereinzelt quantitative Angaben über die zu erwartenden Bindungsenergien vorliegen¹⁾ und dies offenbar der Grund für die fehlerhaften Anwendungen ist, sollen im folgenden die Bindungsenergien angegeben werden, wie sie bei der stöchiometrischen Assoziation der *OH*-Gruppen auf Grund elektrostatischer Dipolanziehung zu erwarten sind²⁾.

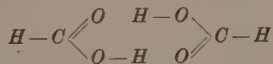
Es sind zwei Assoziationstypen zu unterscheiden:

1. Die Assoziation unter Verkleinerung des Dipolmomentes, die als Extremfall die unpolare Assoziation (Quadrupolbildung) einschließt;

sie allein auf einfache Dipolanziehung zurückgeführt werden könnten, so meint J. H. HILDEBRAND, also von der gleichen Größenordnung sein. Das Gegenteil ist aber der Fall (siehe Tabelle 1). Während Propylchlorid und Propyljodid eine Wasserlöslichkeit haben, die der Größe ihres Dipolmomentes entspricht, mischen sich die entsprechenden Alkohole, die mit dem Wasser „Wasserstoffbindungen“ bilden können, mit dem Wasser in jedem Verhältnis. Worauf die Mißverständnisse beruhen, wird am Schluß der Arbeit ausgeführt.

¹⁾ Siehe F. LONDON, Z. Physik **63** (1930) 245. Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 222. MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik, Bd. IV, Tl. 3. Braunschweig 1933, S. 676. K. L. WOLF, H. PAHLKE und K. WEHAGE, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 1. H. PAHLKE, Diss. Kiel 1935. G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart 1937.

²⁾ R. H. GILETTE und A. SHERMAN (J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1135) haben eine entsprechende Berechnung auf wellenmechanischer Grundlage unter der Annahme von Wasserstoffbindungen versucht. Sie erhalten für die Assoziationsenergie des Ameisensäuredoppelmoleküls unter Zugrundelegung des aus Elektronenstreuung gewonnenen Modells des assoziierten Ameisensäuredoppelmoleküls



einen Wert von 23·8 kcal. Der von COOLIDGE (J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 2166) und von FENTON und GARNER (J. chem. Soc. London **1930**, 694) experimentell ermittelte Wert beträgt hingegen 14·125 bzw. 13·790 kcal.

2. die Assoziation unter Vergrößerung des Dipolmomentes, die als Extremfall die streng polare Assoziation (Kettenassoziation) unter Verdopplung des Momentes einschließt.

Die Bindungsenergien der Assoziante — im folgenden werden die beiden Extremfälle der unpolaren und der streng polaren Assoziation behandelt — werden als die Arbeit gemessen, die bei der vollständigen Entfernung des einen Dipols von seinem ortsfest gedachten Partner aus der Gleichgewichtslage (r_0) aufzuwenden ist. Wie die Entfernung geschieht, insbesondere welcher Art der Bewegungsvorgang dabei ist, ob der Dipol rotierend fortgeführt wird oder, wie es hier zur Vereinfachung der Rechnung angenommen wurde, senkrecht zu den Dipolachsen (im Fall der unpolaren Assoziation $\begin{bmatrix} + \\ - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} - \\ + \end{bmatrix} \longrightarrow$) oder in Verlängerung der Dipolachsen (im Fall der polaren Assoziation $\begin{bmatrix} + - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} + - \end{bmatrix} \longrightarrow$), ist gleichgültig¹⁾.

Die Grundlage der Rechnung bildet das COULOMBSche Gesetz. Die Wirkungen der Ladungen werden über alle vorkommenden Entfernungen summiert. Es wird ganz analog verfahren, wie bei der Berechnung der Gitterenergien polarer Kristalle in der von KOSSEL²⁾ angegebenen Weise. Fig. 1 und 2 zeigen schematisch die unpolare

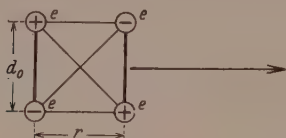


Fig. 1.

Schema der unpolaren Assoziation.

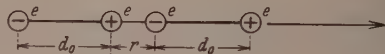


Fig. 2.

Schema der polaren Assoziation.

¹⁾ Die Arbeit, um den einen der Dipole um $\frac{\pi}{2}$ zu drehen

$$\left(\begin{bmatrix} + \\ - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} - \\ + \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} + \\ - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} - + \end{bmatrix} \longrightarrow \right) \text{ oder } \left(\begin{bmatrix} + - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} + - \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} + - \end{bmatrix} \begin{bmatrix} + \\ - \end{bmatrix} \longrightarrow \right)$$

muß gleich der Bindungsenergie sein, da der um $\frac{\pi}{2}$ gedrehte Dipol jetzt ohne Arbeitsaufwand in der angegebenen Pfeilrichtung entfernt werden kann. Die Berechnung der Bindungsenergien wurde zur Kontrolle der Rechnung unter Benutzung verschiedener Wege durchgeführt und ergab die gleichen Resultate.

²⁾ Hierzu siehe W. KOSSEL in: FALKENHAGEN, Quantentheorie und Chemie, Leipziger Vorträge 1928, sowie MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik, Bd. IV, Tl. 3, Braunschweig 1933, S. 620 und A. E. VAN ARKEL und J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, Leipzig 1931, S. 49.

und die polare Assoziation (d_0 =Abstand der Ladungsschwerpunkte, r_0 =Gleichgewichtsabstand der Dipole, e =Ladungsmenge in den Ladungsschwerpunkten).

Die Bindungsenergien ergeben sich, wie aus den Figuren unmittelbar hervorgeht, für die unpolare Assoziation aus der Summierung der Integrale

$$-2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{e \cdot e}{r^2} dr + 2 \int_{\sqrt{r_0^2 + d_0^2}}^{\infty} \frac{e \cdot e}{r^2} dr,$$

für die polare Assoziation aus der Summierung der Integrale

$$-\int_{r_0}^{\infty} \frac{e \cdot e}{r^2} dr - \int_{2d_0 + r_0}^{\infty} \frac{e \cdot e}{r^2} dr + 2 \int_{d_0 + r_0}^{\infty} \frac{e \cdot e}{r^2} dr^1).$$

In den Tabellen 2 und 3 sind die Ergebnisse der auf elektrostatischer Dipolanziehung beruhenden Bindungsenergien für die unpolare Assoziation der $OH-OH$ -Gruppen zusammengefaßt²⁾. Da von vornherein keine exakten Aussagen über den Gleichgewichtsabstand der Dipolachsen (r_0) und über die Lokalisierung der Ladungen (d_0) in den OH -Gruppen gemacht werden können, enthält die Tabelle 2 alle Bindungsenergien, die bei hinreichender Variation von r_0 und d_0 erhalten werden.

Auffällig ist, daß selbst für den ungünstigsten Fall der Berechnung für die auf 1 Mol $OH-OH$ -Bindung bezogene Bindungs-

1) Die Dielektrizitätskonstante wurde gleich 1 gesetzt; die auf dieser Grundlage berechneten Bindungsenergien gelten also für das Vakuum und, da die Dielektrizitätskonstante sich im Gasraum nur ganz wenig von 1 unterscheidet, ebenfalls für den gaserfüllten Luftraum. Bei der Berechnung der Bindungsenergien in Flüssigkeiten müssen die Wechselwirkungen der die Assoziante umgebenden Moleküle in

Rechnung gesetzt werden. Jedoch würde der COULOMBSche Ansatz $K = \frac{1}{\epsilon} \frac{e \cdot e}{r^2}$ (ϵ =Dielektrizitätskonstante) nicht die richtige Einbeziehung der Wirkung der Nachbarmoleküle bedeuten, weil gerade bei den kleinen Entfernungen, wo am meisten Arbeit zur Trennung der Dipole geleistet wird, die makroskopische Betrachtungsweise und damit der COULOMBSche Ansatz nicht in der einfachen Form anzuwenden ist. Die Wirkungen der Nachbarmoleküle können vielmehr experimentell durch die Solvatationswärmen erfaßt werden. Siehe hierzu: K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237.

2) Das Bindungsmoment der $O-H$ -Bindung ergibt sich aus dem bekannten Valenzwinkel und dem bekannten Moment des Wassers und der Alkohole zu $\mu_{OH} = 1.6 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. Dieser Wert wurde bei der Berechnung der Bindungsenergien in Tabelle 2 zugrunde gelegt. Siehe hierzu: O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. Bd. VI, 1 S. 349.

Tabelle 2. Elektrostatische Bindungsenergien der unpolaren $OH-OH$ -Assoziation $\mu = 1.6 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

Abstand der Dipolachsen r (Å)	Bindungsenergien pro Mol Bindung in kcal		
	(für $d_0 = 0.7$ Å)	(für $d_0 = 1.0$ Å)	für $d_0 = 1.3$ Å)
1.8	5.7	5.2	4.6
1.5	9.5	8.3	7.2
1.3	14.0	11.8	9.9
1.2	17.3	14.3	11.8
1.1	21.6	17.5	14.1

energie noch ein Wert von 4.6 kcal resultiert, also eine Energie, die wesentlich höher liegt als die bei Zimmertemperatur etwa 1 kcal/Mol betragende kinetische Energie der Molekularbewegung. Assoziationserscheinungen müßten demnach selbst für diesen Fall erwartet werden. Eine Präzisierung erfahren die Aussagen, wenn man die von uns auf zwei voneinander unabhängigen Wegen experimentell bestimmten Assoziationsenergien der unpolaren $OH-OH$ -Bindung in die Betrachtung einbezieht, die wir einmal aus der Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation, das andere Mal aus der Messung der Mischungswärmen von Äthylalkohol-Cyclohexan-Mischungen zu 12 bis 16 kcal/Mol $OH-OH$ -Bindungen ermitteln konnten¹⁾. Da der reine Dispersionsanteil der $OH-OH$ -Bindung in der

¹⁾ Die relativ große Fehlergrenze erklärt sich aus der Unsicherheit in der Bestimmung des Anteils der Induktions- und Dispersionskräfte. Einzelheiten siehe K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) sowie die Dissertation von H. FRAHM (Würzburg 1937) und H. HARMS (Würzburg 1937). — Obwohl die Assoziationsenergien der Alkoholmoleküle zu Alkoholdoppelmolekülen bzw. der Ameisensäuremoleküle zu Ameisensäuredoppelmolekülen von etwa gleicher Größe sind, zeigen uns die Molekulargewichtsbestimmungen sehr deutlich (siehe AUWERS, Z. physik. Chem. **12** (1893) 689; **23** (1897) 449; E. STEURER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) sowie Dissertation E. STEURER, Würzburg 1938) ein unterschiedliches Verhalten der Alkohole und der Säuren bei der Assoziationsbildung. Während die Säuren bis zu hohen Drucken in Form von unpolaren Doppelmolekülen vorliegen, nimmt das Molekulargewicht (der Assoziationsgrad) der Alkohole mit zunehmendem Druck bzw. zunehmender Konzentration stetig zu. Die strenge Bevorzugung der unpolaren Assoziation zu Doppelmolekülen bei den Säuren muß im wesentlichen auf die bessere Möglichkeit der gleichzeitigen Absättigung der OH -Dipole bei der unpolaren Assoziation zurückgeführt werden und bei erfolgter Bindung auf die größere Stabilität des gebildeten Ringes gegenüber den Stößen der in Brownscher Molekularbewegung befindlichen Moleküle. Ein Stoß, der die eine OH -Gruppe mit einer kinetischen Energie von $14/N_L$ kcal

Größenordnung von 1 bis 2 kcal/Mol liegt¹⁾, wird der Gleichgewichtsabstand der Dipolachsen mit 1.3 \AA anzusetzen sein, was in sehr guter modellmäßiger²⁾ Übereinstimmung ist. Läßt man weitgehende Freiheiten in der Lokalisierung der Ladungen zu, so ergibt sich eine elektrostatische Bindungsenergie der $OH-OH$ -Bindung von 10 bis 14 kcal/Mol³⁾. Beträgt der Abstand der Ladungsschwerpunkte 1 \AA , so erhält man für die elektrostatische Bindungsenergie den Wert von 11.8 kcal/Mol . Tabelle 3 zeigt den Einfluß der Induktion der Dipole aufeinander und zwar wurde angenommen, daß durch Induktionswirkung eine Änderung (Vergrößerung)⁴⁾ des Dipolmomentes von 1.6 auf $1.7 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.u.}$ stattfände.

(N_L = LOSCHMIDTSche Zahl) trifft, $7/N_L \text{ kcal}$ davon für die Lösung der einen Bindung aufwendet, wird im allgemeinen nicht zur Lösung der anderen Bindung führen, da dazu eine Anhäufung der restlichen $7/N_L \text{ kcal}$ an der Stelle der noch festen OH -Bindung notwendig wäre. Das Ameisensäuredoppelmolekül wird also im allgemeinen erst durch Dreierstöße entassoziiert, die dem Molekül gleichzeitig eine Energie von $14/N_L \text{ kcal}$ zuführen. Das Gleichgewicht der Reaktion $A_2 \rightleftharpoons A + A$ wird dadurch verhältnismäßig stark nach links verlagert. Demgegenüber wird im allgemeinen ein energiereicher Stoß, der die $OH-OH$ -Bindung der unpolaren Alkoholassoziation trifft, da von vornherein die gesamte Stoßenergie an der $OH-OH$ -Bindung angreift, sofort zur Entassoziation des Alkoholdoppelmoleküls führen. Die höheren Assoziationskomplexe der Alkohole beruhen auf dem energetisch und sterisch gleichberechtigten Auftreten der polaren Assoziation, was die weitere Assoziation zu höheren Assoziationskomplexen wesentlich begünstigt.

1) Nach dem GRIMMSchen Hydridverschiebungssatz kann der Dispersionsanteil der OH -Gruppen gleich der Molkohäsion einer CH_3 -Gruppe gesetzt werden, die nach M. DUNKEL (Z. physik. Chem. **138** (1928) 42) 1.7 kcal beträgt. Siehe auch LONDON, Z. Physik **63** (1930) 245. Wie auch Messungen der Mischungswärmen den gleichen Wert ergeben, siehe H. FRAHM, Diss. Würzburg 1937.

2) Siehe H. G. TRIESCHMANN, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys., Bd. 8, II, B, Kohärente Streuung von Röntgenstrahlen an Atomen und Molekülen.

3) Im folgenden wird $d_0 = 1 \text{ \AA}$ gesetzt, weil diese Annahme über die Lokalisierung der Ladungen, wie das aus der Tabelle 2 hervorgeht, für eine Abschätzung der ungefähren Größe der elektrostatischen Bindungsenergien unbedeutend ist. Das gilt in noch stärkerem Maße für die weiter unten zu betrachtenden $HF-HF$ -, $HCl-HCl$ -, $HBr-HBr$ -Bindungsenergien.

4) Sowohl für die unpolare als auch für die polare Assoziation findet durch die wechselseitige Induktionswirkung der Dipole, da die induzierten Momente mit den bereits vorhandenen gleichgerichtet sind, eine Vergrößerung der Dipolmomente und damit eine Vergrößerung der auf elektrostatischer Dipolanziehung beruhenden Bindungsenergien statt. Näheres siehe bei L. SILBERSTEIN (Philos. Mag. (6) **33** (1917) 92, 215, 521), in dessen Theorie der induzierten Dipole die Induktionswirkung bei der polaren Assoziation als Spezialfall enthalten ist.

Tabelle 3.

Elektrostatische Bindungsenergien der unpolaren $OH-OH$ -Assoziation.
 $\mu = 1.7 \cdot 10^{-18}$; $d_0 = 1.0$ Å.

Abstand der Dipol- achsen r (Å)	Bindungsenergien pro Mol Bindung in kcal
1.8	5.8
1.5	9.3
1.3	13.2
1.2	16.1
1.1	19.7

Wie zu erwarten war, sind durch derartige Induktionswirkungen keine wesentlichen Änderungen eingetreten. Für $r_0 = 1.3$ Å erhält man z. B. ($d_0 = 1$ Å) eine Bindungsenergie von 13.2 kcal/Mol gegenüber einem Wert von 11.8 kcal/Mol der vorangegangenen Rechnung ohne Berücksichtigung der Induktion.

Tabelle 4.

Elektrostatische Bindungsenergien der polaren $OH-OH$ -Assoziation.
 $\mu = 1.6 \cdot 10^{-18}$; $d_0 = 1.0$ Å.

Abstand der Dipol- achsen r (Å)	Bindungsenergien pro Mol Bindung in kcal
1.0	12.5
0.9	14.9
0.8	18.4
0.7	23.1
0.6	29.7

Die polare $OH-OH$ -Assoziation ist unter Zugrundelegung des Schemas der Fig. 2 gegenüber der unpolaren $OH-OH$ -Assoziation energetisch bevorzugt (siehe Tabelle 4). Jedoch wird eine Annäherung der Dipole auf 0.6 bis 0.8 Å, wie sie nach dem Schema der Fig. 2 möglich war, in den wenigsten Fällen tatsächlich realisiert sein, da meist die an den OH -Gruppen sitzenden Kohlenwasserstoffreste einer derartigen Annäherung hinderlich sind¹⁾, so daß auch in

¹⁾ Einzelheiten siehe O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys., Bd. VI, 1, S. 431. Eine Ausnahme dürfte indes wegen des Fehlens der Kohlenwasserstoffreste beim Wasser vorliegen; so daß hier sehr wohl die auf elektrostatischer Dipolanziehung beruhenden Bindungsenergien der polaren $OH-OH$ -Bindung, entsprechend der Tabelle 4, Werte von etwa 20 kcal/Mol annehmen können. Nicht unabhängig hiervon dürfte die große Rotationskopplungsenergie sein, die beim Wasser gefunden wurde, siehe hierzu P. DEBYE, Physik. Z. **36** (1935) 100.

dem Fall der polaren Assoziation viel mehr mit einer elektrostatischen Bindungsenergie von 10 bis 14 kcal/Mol-Bindung entsprechend einem Abstand von 0.9 bis 1.1 Å zu rechnen ist. Tatsächlich zeigen die Experimente, wie aus der Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation an den niedrigen homologen aliphatischen Alkoholen hervorgeht, daß der Assoziationstyp bereits durch verhältnismäßig geringfügige Änderungen wie den Wechsel des Lösungsmittels beeinflussbar ist (Bevorzugung der unpolaren Assoziation im Cyclohexan, der polaren Assoziation im Benzol), was, wegen der geringen Unterschiede in den Wechselwirkungsenergien der Lösungsmittel mit dem Gelösten (Solvatationsenergien 2 bzw. 4 kcal) darauf schließen läßt, daß die Bindungsenergien der polaren und der unpolaren $OH-OH$ -Assoziation von annähernd derselben Größe sind¹⁾.

Neben den Dipolrichtkräften und den Induktionskräften haben bei der Behandlung der zwischenmolekularen Kräfte, wie LONDON²⁾ zeigen konnte, die Dispersionskräfte zu treten. In der Folgezeit wurde nicht immer, insbesondere wegen der mangelhaften Vorstellungen über die Wirkung der elektrostatischen Kräfte, das Größenverhältnis dieser Kräfte untereinander richtig eingeschätzt, was oft zu einer Überbetonung der immer vorhandenen Dispersionskräfte führte. Wie die Dinge tatsächlich liegen, sollen die Tabellen 5, 6 und 7 zeigen, die die elektrostatischen Bindungsenergien der unpolaren $HBr-HBr$ -, $HCl-HCl$ -, $HF-HF$ -Assoziationen wiedergeben. Für die elektrostatischen Bindungsenergien erhält man auf Grund der oben angegebenen Rechnung in guter Übereinstimmung mit LONDON³⁾ bei einem Abstand von $r = 3.3 \text{ Å}$ 0.23 kcal/Mol (0.20 kcal/Mol) für die $HBr-HBr$ -Bindung und bei einem Abstand von $r = 3.0 \text{ Å}$ 0.52 kcal/Mol

1) Näheres über den Einfluß des Lösungsmittels (Mischungspartners) und über Solvatationszahlen in der zusammenfassenden Arbeit von K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, loc. cit., Einzelheiten, Diss. H. FRAHM und H. HARMS, loc. cit.; über Solvatationsenergien wird auf Grund der Messungen von Dampfdrucken und Mischungswärmen demnächst noch genaueres Zahlenmaterial veröffentlicht.

2) F. LONDON, Z. Physik **63** (1930) 245. 3) F. LONDON (Z. Physik **63** (1930) 245) berechnet unter anderem die Wechselwirkungsenergie rotierender starrer Dipole. Da für kleine Abstände der Dipole, wie LONDON des öfteren betont, seiner Rechnung der Charakter einer Näherungsrechnung zukommt, ist die Übereinstimmung der LONDONSchen Werte mit den hier angegebenen eine recht gute. Die Zahlen in Klammern bedeuten die LONDONSchen Werte. Nehmen wir mit J. G. KIRKWOOD (Physik. Z. **33** (1932) 259) an, daß die Abstände der Ladungsschwerpunkte in HCl bzw. HBr 1.27 Å bzw. 1.41 Å betragen, so errechnen sich sogar etwas kleinere Werte als die von LONDON angegebenen.

Tabelle 5. Elektrostatische Bindungsenergien der unpolaren $HBr-HBr$ -Assoziation. $\mu=0.78 \cdot 10^{-18}$; $d_0=1.0$ Å.

Abstand der Dipol- achsen r (Å)	Bindungsenergien pro Mol Bindung in kcal
2.7	0.40
3.0	0.32
3.3	0.23

Tabelle 6. Elektrostatische Bindungsenergien der unpolaren $HCl-HCl$ -Assoziation. $\mu=1.03 \cdot 10^{-18}$; $d_0=1.0$ Å.

Abstand der Dipol- achsen r (Å)	Bindungsenergien pro Mol Bindung in kcal
2.4	1.0
2.7	0.70
3.0	0.52

Tabelle 7. Elektrostatische Bindungsenergien der unpolaren $HF-HF$ -Assoziation. $\mu=1.6 \cdot 10^{-18}$; $d_0=1.0$ Å.

Abstand der Dipol- achsen r (Å)	Bindungsenergien pro Mol Bindung in kcal
1.2	14.0
1.5	8.3
1.8	5.2

(0.50 kcal/Mol) für die $HCl-HCl$ -Bindung. Während beim HBr die Dipolrichtkräfte nach LONDON nur 7% von den Dispersionskräften ausmachen, die Dipolrichtkräfte also in erster Näherung noch vernachlässigt werden können, steigen die Dipolrichtkräfte beim Übergang zu HCl infolge des gegenüber dem Brom kleineren Chlors (größere Dipolrichtkräfte, kleinere Dispersionskräfte) schon auf $\frac{1}{4}$ der Dispersionskräfte an. Führt man die entsprechende Rechnung für die unpolare Assoziation $HF-HF$ aus¹⁾, so ergibt sich bereits, daß die auf elektro-

¹⁾ Die Betrachtung des Fluorwasserstoffes ist für den vorliegenden Fall von besonderer Bedeutung, weil die Größenverhältnisse der OH -Gruppe die des HF -Moleküls weitgehend entsprechen. Zu HCl wäre die SH -Gruppe in Parallele zu setzen, und hier liegen die Assoziationsverhältnisse, wie nicht abgeschlossene Untersuchungen an Thioalkoholen von Y. L. WANG zu ergeben scheinen, schon wesentlich anders als bei den stöchiometrisch assoziierenden Alkoholen. Andererseits ist bekannt, daß Fluorwasserstoff assoziiert ist. J. SIMONS und J. H. HILDEBRAND [J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2183] nehmen eine Assoziation zu $(HF)_6$, möglicherweise mit ringförmiger Anordnung an. Nach neueren Arbeiten von S. H. BAUER, J. Y. BEACH und J. H. SIMONS [J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 19] und von P. GÜNTHER, K. HOLM und H. STRUNZ [Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 229] wird jedoch nahegelegt, daß im Fluorwasserstoff polare Kettenassoziation sowohl für

statischer Dipolanziehung beruhende Wechselwirkungsenergie allein ~ 10 kcal/Mol Bindung beträgt, während die Dispersionskräfte infolge der geringeren Polarisierbarkeit des Fluors weiterhin zurücktreten und in der Größenordnung von etwa 1 bis 2 kcal/Mol liegen. Schon die elektrostatischen Kräfte bedingen hier im wesentlichen die bekannten Assoziationserscheinungen des Fluorwasserstoffes. Der Übergang zur $OH-OH$ -Bindung entspricht einem weiteren Hervortreten der Dipolrichtkräfte, so daß jetzt die Dispersionskräfte, die grundsätzlich bei allen molekularen Wechselwirkungen auftreten, bei der $OH-OH$ -Bindung nur noch unwesentliche Beiträge zur gesamten Bindungsenergie zu liefern vermögen und somit in erster Näherung gegenüber den Richtkräften vernachlässigt werden können. Das bedingt im wesentlichen die Sonderstellung der $OH-OH$ -Bindung gegenüber anderen Assoziationsbindungen, bei denen ebenfalls polare Moleküle jedoch mit „eingebauten“ oder tiefer liegenden Dipolen beteiligt sind¹⁾.

Wir kommen somit zum Ausgangspunkt unserer Betrachtung zurück und wenden uns der Tabelle 1 zu, die uns die Wasserlöslichkeit verschiedener organischer Substanzen in ihrer angeblichen Unabhängigkeit von ihren Dipolmomenten zeigte. Die geringe Wasserlöslichkeit organischer Substanzen, die kein Dipolmoment haben (z. B. Benzol, Hexan, Cyclohexan), erklärt sich daraus, daß das Wasser durch die $OH-OH$ -Bindungen fast ausschließlich durch elektrostatische Richtkräfte stark verkettet ist und die dipollosen organischen Flüssigkeiten auf Grund der geringen Dispersionskräfte

den Gas- als auch für den festen Zustand vorliegt, was in vollständiger Parallele mit dem oben Gesagten über die bevorzugte polare $OH-OH$ -Assoziation im Wasser steht.

¹⁾ Ob sich der elektrostatischen Dipolanziehung über diese Rechnung hinausgehend noch sekundäre Erscheinungen überlagern, die nicht durch Induktion und Polarisierbarkeit beschrieben werden können, das exakt festzustellen, wird im wesentlichen Aufgabe vielseitiger Untersuchungen sein. — In sehr schöner Weise wird die stöchiometrische Assoziation der OH -Gruppen bestätigt durch die Untersuchungen der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der ultraroten Absorptionsbanden von Äthanol in Tetrachlorkohlenstoff [siehe E. ERRERA und P. MOLLET, *Nature* **138** (1936) 882]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind bis in alle Einzelheiten in Übereinstimmung mit den Vorstellungen, die wir auf Grund der Messung der Orientierungspolarisation über die Assoziation der Alkohole gewonnen haben. Über die Natur der Bindungen kann jedoch auf Grund der Ultrarotabsorptionsbanden nur ausgesagt werden, daß unsymmetrisch geladene (also polare) Teilchen gegeneinander schwingen.

der *OH*-Gruppen des Wassers nicht wesentlich mit dem Wasser in Wechselwirkung treten können. Eine Durchmischung tritt infolgedessen, da die Temperaturbewegung allein zur Entassoziaton des Wassers unzureichend ist, nicht ein. Demgegenüber müssen die niedrigen aliphatischen Alkohole auf Grund ihrer verhältnismäßig freiliegenden *OH*-Gruppen, die mit den *OH*-Gruppen des Wassers in ähnlich starke Wechselwirkung treten können, wie die *OH*-Gruppen des Wassers unter sich¹⁾ („entassoziierende“ Wirkung), schon bei verhältnismäßig geringer Temperaturbewegung eine unbegrenzte Mischbarkeit zeigen. Ersetzen wir die *OH*-Gruppe des Alkohols durch Chlor-, Brom- oder Jodatome, gehen wir also wie in der Tabelle 1 zu der Betrachtung der Alkylhalogenide über, so haben wir zwar die in Zahlen ausdrückbare Größe der Dipolmomente kaum verändert, wohl aber wesentlich die Gleichgewichtsabstände (r_0) der Dipole. Während der Gleichgewichtsabstand bei der unpolaren *OH—OH*-Bindung etwa 1.3 \AA beträgt, lassen sich für die gleichen Abstände der *CBr—CBr*- und *CJ—CJ*-Dipole voneinander Werte von mindestens 3 bis 4 \AA schätzen, woraus sich elektrostatische Bindungsenergien von etwa 2 kcal/Mol bis 0.5 kcal/Mol berechnen²⁾). Demgegenüber treten auch in dem Teil des Moleküls, wo bei dem entsprechenden Alkohol elektrostatische Kräfte eindeutig vorherrschten (*OH*-Gruppe), jetzt die Dispersionskräfte, die von dem Chlor, Brom und Jod ausgehen, zunehmend in den Vordergrund. Wir haben somit in den Alkylhalogeniden Moleküle vor uns, deren zwischenmolekulare Wirkungen im wesentlichen auf Dispersionskräften beruhen und die daher aus demselben Grund wie die dipollosen Kohlenwasserstoffe sich nur wenig im Wasser lösen sollten. Wenn nun gegenüber den dipollosen Kohlenwasserstoffen eine zwei-

¹⁾ Siehe Anm. 1, S. 264. ²⁾ Für die *CCl—CCl*-Assoziation berechnet sich ein etwas höherer Wert von etwa 4 kcal/Mol , was auch in der Wasserlöslichkeit der Alkylchloride bereits deutlich zum Ausdruck kommt. Aus der Tabelle 1 ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Alkylhalogenide bei gleichem Kohlenwasserstoffrest mit zunehmenden Richtkräften, also beim Übergang von den Alkyljodiden zu den -bromiden und -chloriden, eine zunehmende Wasserlöslichkeit zeigen. In derselben Richtung liegt die Verkleinerung der Kohlenwasserstoffreste der Alkylhalogenide, die ebenfalls eine größere Wasserlöslichkeit der Alkylhalogenide bedingt, weil die noch schwach vorhandenen Richtkräfte in den *CBr*- bzw. *CJ*-Gruppen mit Verkleinerung der Kohlenwasserstoffreste mehr zur Wirkung kommen können.

³⁾ Siehe hierzu auch den Hinweis von F. H. MÜLLER und P. MORTIER [Phys. Z. **36** (1935) 374] über die Ladungsverteilung im Propylchlorid und Propylalkohol.

bis zehnfache Vergrößerung der Wasserlöslichkeit festzustellen ist, so beruht dies auf der restlichen Wirkung der tiefer liegenden Dipole. Ebenfalls ergibt sich, was hier nicht mehr ausgeführt zu werden braucht, aus der Größe und der Lage der resultierenden Momente der NO_2 -, NH_2 - und der OH -Gruppen am Benzolring gerade die in der Tabelle 1 angegebene Reihenfolge der Wasserlöslichkeit von Nitrobenzol, Anilin und Phenol.

Ganz ähnlich wie J. H. HILDEBRAND verfährt W. HÜCKEL (Österr. Chem.-Ztg. 8 (1939) 161), der ebenfalls glaubt, aus der Tatsache, daß die Äther, die Ester, die dialkylierten Säureamide nicht oder nicht merklich assoziieren, obwohl diese Stoffe zum Teil erhebliche permanente Dipole haben, die Unzulänglichkeit der Vorstellung der elektrostatischen Dipolanziehung nachweisen zu können. W. HÜCKELs Ablehnung der FALKENHAGENSchen Vorstellungen, daß ein Zusammenhang bestehe zwischen den Abweichungen vom Theorem der übereinstimmenden Zustände mit dem Dipolcharakter der betreffenden Stoffe, gründet sich — wie das bei einer derartigen Behandlung zu erwarten ist — auf die Feststellung, daß es sehr wohl zahlreiche Stoffe mit Dipolmoment gibt, die dem Theorem der übereinstimmenden Zustände gut entsprechen.

Die Behauptungen, die W. HÜCKEL zur Ablehnung der Erklärung der Assoziationserscheinungen auf Grund elektrostatischer Dipolanziehung und zur Einführung der Vorstellung der „Wasserstoffbindung“ veranlassen, beruhen auf falschen Voraussetzungen. Die erste Behauptung, daß der Übergang von Alkohol zu Äther ein vollkommenes Verschwinden der typischen Assoziationserscheinungen bedinge und deshalb grundsätzlich in keine Parallele zu der Hemmung einer Reaktion durch Abschirmung der reaktionsfähigen Gruppe zu setzen sei, ist nicht belegt, da unseres Wissens Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Polarisation des Äthers in dipollosen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen fehlen. Durch die Messung der Polarisation des Äthers bei Zimmertemperatur erfaßt man nur die Assoziation in verhältnismäßig großer Nähe des Siedepunktes. Nun zeigt aber schon die von uns gemessene Temperaturabhängigkeit der konzentrationsabhängigen Orientierungspolarisation des stark assoziierten Äthanols (siehe Fig. 1 bei HÜCKEL), daß mit dem Übergang von $7^\circ C$ zu $30^\circ C$ eine erhebliche Abnahme sowohl der unpolaren, als auch der polaren Assoziation verbunden ist („flacherer“ Verlauf der Orientierungspolarisationskurve bei 30° als bei 7° ; näheres siehe K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, loc. cit.). Gestützt auf unsere Messungen der Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation und aus der Abschätzung des Verlaufes der Orientierungspolarisation der Alkohole in der Nähe des Siedepunktes, möchten wir W. HÜCKEL gegenüber mit aller Bestimmtheit behaupten, daß der Unterschied in der Assoziation der Äther und Alkohole ein gradueller und kein grundsätzlicher, wenigstens nicht im HÜCKELschen Sinne, ist. Die zweite Behauptung, daß die „Entassoziatio“ nicht durch elektrostatische Dipolanziehung erklärt werden könne, und man deshalb im Interesse einer einheitlichen Darstellung zu neuen Vorstellungen greifen müsse, ist uns unverständlich: In die zwischenmolekularen Kräfte gehen insgesamt drei Wirkungen ein: die Dispersions-, die Induktions- und die Dipolrichtkräfte. Wie nun bei einer einheitlichen Behandlung dieser

zwischenmolekularen Kräfte die Entassoziaton der auf Dipolrichtkräften beruhenden Assoziation bei Beachtung der Dispersionskräfte und Induktionskräfte (Dipolmoment und Polarisierbarkeit) folgt, dies ist unseres Erachtens hinreichend in unseren eigenen Arbeiten gezeigt.

Die Kenntnisse der von den Molekülen ausgehenden Kräfte (Richt-, Induktions- und Dispersionskräfte) geben uns die Möglichkeit, die makroskopischen Eigenschaften der Substanzen einschließlich der chemischen Reaktion vom einheitlichen Gesichtspunkt aus in Angriff zu nehmen. Diese Versuche stehen heute alle noch, ebenso wie die gesamte folgerichtige Durchführung der Molekularphysik und der Molekularchemie, in den ersten Anfängen¹⁾.

Herrn Professor Dr. K. L. WOLF danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei auch an dieser Stelle für Unterstützung verbindlichst gedankt.

¹⁾ Derartige Versuche wurden vor allem von K. L. WOLF und Mitarbeitern in den letzten Jahren in größerem Umfang unternommen. Über Raumbeanspruchung (Dichten), einschließlich Änderung der Raumbeanspruchung beim Mischen von Flüssigkeiten siehe K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS (loc. cit.) und H. HARMS (Diss. Würzburg 1937). Über Mischbarkeit und Löslichkeit siehe O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys., Bd. VI, 1 S. 436 und K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, loc. cit. K. L. WOLF und H. G. TRIESCHMANN, Praktische Einführung in die physikalische Chemie, Tl. 1, Braunschweig 1937, Abschnitt III. Ausführliches Untersuchungsmaterial in der Würzburger Habilitationsschrift von H. G. TRIESCHMANN (1937) und derselbe Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 218. Über Dampfdrucke, Abweichungen vom RAOULTSchen Gesetz und Verdampfungswärmen siehe E. STEURER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 101; und eine demnächst erscheinende Arbeit von K. L. WOLF und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B). Über Oberflächen- und Grenzflächenspannung, siehe H. G. TRIESCHMANN, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 328; H. DUNKEN, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) und später H. KLAPPROTH, Diss. Halle. Über Viscosität und Schmierung siehe H. HARMS, H. RÖSSLER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 321, sowie K. L. WOLF, Z. Ver. deutsch. Ing. **1939** und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) (im Erscheinen). Über Reaktionsgeschwindigkeit siehe G. WISS, Diss. Kiel 1935 und G. BUTHMANN, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 100.

Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren.

II. Die Lichtabsorption aliphatischer Nitroverbindungen und Oxime¹⁾.

Von

G. Kortüm.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 5. 39.)

Die als „Mesomerie“ bezeichnete Überlagerung der den elektromeren Grenzformeln ungesättigter Moleküle zugeordneten (fiktiven) Eigenfunktionen der *p*-Elektronen zu einer Gesamteigenfunktion, die einem bestimmten Energiezustand entspricht, hat für die Lichtabsorption insofern besondere Bedeutung, als es möglich ist, die niedrigste Anregungsenergie, d. h. die längstwellige Absorptionsbande solcher Verbindungen in einfacheren Fällen rechnerisch zu ermitteln. Die Anregungsenergie nimmt mit der Zahl der konjugierten Doppelbindungen, d. h. mit der Ausdehnung des *p*-Elektronensystems ab. Von diesem Gesichtspunkt aus wurde in der vorangehenden Arbeit¹⁾ der Substituenteneinfluß auf die Lage der längstwelligen Benzolbande als ein im wesentlichen „elektromerer“ Effekt, d. h. als eine Beteiligung der freien Elektronenpaare des Substituenten am *p*-Elektronensystem des Benzolkernes gedeutet. Diese Deutung wurde auch für die Nitrogruppe angenommen. Die bei der Ausdehnung der Messungen gefundene schwache Eigenabsorption der Nitrogruppe führt zu der Auffassung, daß die Spektren aromatischer Nitroverbindungen durch die im Sinn des genannten elektromeren Effektes zu deutende Wechselwirkung der beiden „Chromophore“ zustande kommen. Die Frage, ob in solchen Fällen eines gemeinsamen *p*-Elektronensystems des ganzen Moleküls eine Zuordnung der beobachteten Banden zu den einzelnen Chromophoren noch sinnvoll ist, läßt sich bei den aromatischen Nitroverbindungen nicht mit Sicherheit entscheiden. Dagegen machen es Messungen an einer Reihe von einfachen aliphatischen Nitroverbindungen und Oximen wahrscheinlich, daß jeweils eine bestimmte Grenzstruktur am Zustand des Moleküls vorwiegend beteiligt ist, so daß eine solche Zuordnung, die für die Konstitutionsforschung besonders wichtig ist, auch bei konjugierten Systemen prinzipiell möglich bleibt.

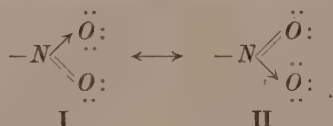
Die früher mitgeteilten Messungen an einfachen Benzolderivaten waren in der Absicht unternommen worden, festzustellen, wie weit sich die Einwirkung von Substituenten auf die Absorptionsbanden des Benzol-„chromophors“ als polarer Effekt, d. h. als eine Induktionswirkung bzw. als ein elektromerer Effekt, d. h. als eine Beteiligung

¹⁾ Vgl. I, G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 39.

der freien Elektronenpaare des Substituenten an dem mesomeren *p*-Elektronensystem des Benzols darstellen läßt. Aus der Lage sowie aus der Erhaltung bzw. Verwischung der Schwingungsfineinstruktur der längstwelligen Benzolbande im Phenol, Anilin und ihren zugehörigen Ionen mußte man den Schluß ziehen, daß die induktiven Effekte, etwa in Form einer alternierenden Polarisation der Bindungselektronen, gegenüber dem elektromeren Effekt außerordentlich weit zurücktreten. Die gleiche Annahme wurde auch für die Deutung der Spektren aromatischer Nitroverbindungen herangezogen.

1. Die Eigenabsorption der Nitrogruppe.

Die Ausdehnung der Untersuchung auf β -Phenylnitroäthan und Phenylnitromethan zeigte nun, daß bei beiden Verbindungen eine der Benzolbande vorgelagerte breite Bande auftritt, die offenbar nicht dem Benzolrest zuzuordnen ist, so daß sich erneut die Frage stellte, ob nicht die Nitrogruppe doch im Bereich des Quarzultraviolett eine Eigenabsorption besitzt und damit ebenfalls als „Chromophor“ im engeren Sinn zu bezeichnen ist. Diese Vermutung bestätigte sich, als die Messungen an Tetranitromethan und Nitromethan bis zu kleineren Werten von $\log \epsilon$ ausgedehnt wurden. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, besitzt das mesomere System der Nitrogruppe



eine — allerdings sehr schwache — Bande, die beim Nitromethan in wässriger Lösung ein flaches Maximum bei etwa 37000 cm^{-1} besitzt und sich beim Tetranitromethan in einer sehr ausgeprägten Inflexion bemerkbar macht. Wie nachträglich festgestellt wurde, haben auch schon PESTEMER und FRUHWIRTH¹⁾ bei der optischen Untersuchung des binären Flüssigkeitsgemisches Nitromethan—Tetrachlorkohlenstoff und ebenso THOMPSON und PURKIS²⁾ bei der Untersuchung der Gasspektren von Nitromethan und Nitroäthan diese Bande beobachtet, die dem Übergang in einen angeregten Zustand der --NO_2 -Gruppe entspricht, während die anschließende kürzerwellige und sehr intensive Bande vermutlich dem photochemischen

¹⁾ M. PESTEMER und O. FRUHWIRTH, Mh. Chem. **70** (1937) 20.

²⁾ H. W. THOMPSON und C. H. PURKIS, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 674.

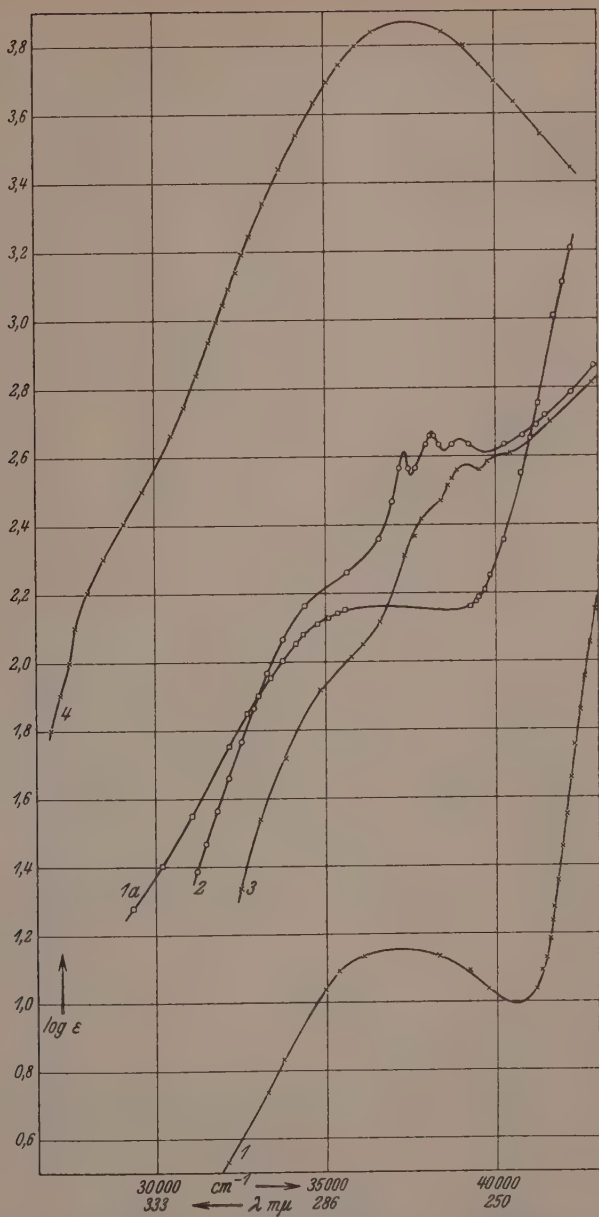


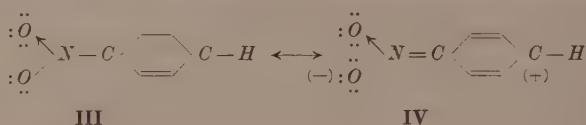
Fig. 1. 1. Nitromethan in 10^{-2} norm. HCl . 1a. Tetranitromethan in Wasser. 2. Phenylnitromethan in $5 \cdot 10^{-3}$ norm. HCl . 3. β -Phylnitroäthan in $5 \cdot 10^{-3}$ norm. HCl . 4. Nitrobenzol in Wasser.

Zerfall der Gruppe unter Abspaltung eines angeregten *O*-Atoms zuzuschreiben ist.

Für die eingangs erwähnte Frage, wie weit sich Lage- und Intensitätsänderungen bestimmter Absorptionsbanden unter der Einwirkung in das Molekül eingeführter Substituenten als induktiver Effekt deuten lassen, ist die Beobachtung von Interesse, daß die $-\text{NO}_2$ -Bande im Tetranitromethan gegenüber ihrer Lage im Nitromethan selbst kaum meßbar verschoben ist, während die Übergangswahrscheinlichkeit auf den zehnfachen, anstatt auf den zu erwartenden vierfachen Betrag anwächst. Die Anregungsenergie wird demnach trotz der eng benachbarten Gruppierung der vier Nitrogruppen praktisch nicht geändert. Dies hängt damit zusammen, daß im Tetranitromethan die chromophoren $-\text{NO}_2$ -Gruppen nicht konjugiert sind, daß also ein elektromerer Effekt nicht auftreten kann. Analoge Überlegungen gelten für das Phenylnitromethan und das β -Phenylnitroäthan. Auch hier sind die beiden Chromophore des Benzolkernes und der Nitrogruppe nicht konjugiert, so daß sich die Gesamtabsorption dieser Stoffe zwar nicht vollkommen, aber doch angenähert additiv aus den Eigenabsorptionen der chromophoren Gruppen zusammensetzt¹⁾ (vgl. Fig. 1). Dabei bleibt auch die Schwingungsfeinstruktur der Benzolbande deutlich erhalten. Dem gegenüber tritt bei der Konjugation dieser Gruppen im Nitrobenzol eine sehr starke gegenseitige Beeinflussung auf, die sich optisch in einer tiefgreifenden Änderung des ganzen Spektrums und einer vollständigen Verwischung jeglicher Schwingungsstruktur bemerkbar macht. Dies bestätigt die oben erwähnte Deutung des Substituenteneinflusses als einen vorwiegend elektromeren Effekt, d. h. als eine Beteiligung der *p*-Elektronen der Nitrogruppe an dem mesomeren System des ganzen Moleküls²⁾.

¹⁾ Ähnliche Beobachtungen beschreibt z. B. H. FROMHERZ (Z. Elektrochem. 43 (1937) 791) bei den Alkyljodiden.

²⁾ In der vorangehenden Arbeit (vgl. I, S. 55, Anm. 4) wurden die elektromeren Grenzstrukturen des Nitrobenzols versehentlich anders formuliert, als es auf Grund des reaktiven Verhaltens wahrscheinlich und auch späterhin durchweg geschehen ist:

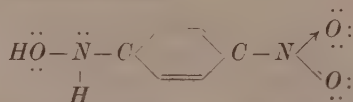


Die Tatsache, daß die Nitrogruppe eine schwache Bande bei 37000 cm^{-1} aufweist, stellt erneut die Frage zur Diskussion, ob eine der drei bei allen Nitrobenzolen beobachteten Banden der Nitrogruppe zugeordnet werden kann. Die aus der Quantentheorie hervorgegangene Auffassung, daß die verschiedenen Energiezustände eines ungesättigten, *p*-Elektronen enthaltenden Moleküls durch Resonanz einer Reihe von Grenzformeln entstehen, die sich ihrerseits durch die Lokalisierung der *p*-Elektronen unterscheiden, hat für das Problem der Zuordnung von Elektronenbanden zu bestimmten Atomgruppen insofern besondere Bedeutung, als sich die Frage stellen läßt: Inwieweit ist eine solche Zuordnung überhaupt noch sinnvoll, da sich ja ein energetisch definierter Zustand des Moleküls, also etwa der Grundzustand, nicht durch eine einzige chemische „Formel“ darstellen läßt und die Lichtabsorption durch die Anregung irgendeines Elektrons des als Ganzes aufzufassenden *p*-Elektronensystems zustande kommen soll? In anderer Weise läßt sich die Frage so formulieren: Kann man mit Hilfe des Absorptionsspektrums entscheiden, welche der verschiedenen möglichen elektromeren Grenzstrukturen an Grund- und Anregungszustand des Moleküls maßgeblich beteiligt ist? Diese Frage hat deswegen besonderes Interesse, weil es nur mit Hilfe physikalischer Methoden möglich ist, sichere Aufschlüsse über den (prozentualen) Anteil der einzelnen Grenzstrukturen an dem mesomeren Zustand des Moleküls zu gewinnen, da aus dem reaktiven Verhalten des Moleküls gezogene Schlüsse stets mit mehr oder minder großen Unsicherheiten behaftet sind.

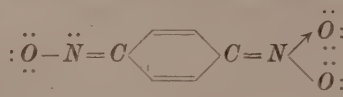
Auf den Fall des Nitrobenzols angewendet lautet die Frage: 1. Ist es möglich, mit Hilfe des Absorptionsspektrums festzustellen, welche der oben angegebenen Grenzstrukturen III und IV am Zustand des Moleküls vorwiegend Anteil hat, und 2. können die bei allen Nitrobenzolen beobachteten und auch in den Nitrophenolen, Halogennitrobenzolen und Nitranilinen wieder auftretenden drei Banden dem Benzol- bzw. $-\text{NO}_2$ -Chromophor zugeordnet werden, oder handelt es sich bei der Anregung des Moleküls um den Übergang des als Ganzes aufzufassenden *p*-Elektronensystems in verschiedene Energiezustände, die nur noch von der Ausdehnung und räumlichen Anordnung dieses Systems abhängen?

Der erste Teil der Frage läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit dahingehend beantworten, daß für den Zustand des Nitrobenzols die Grenzstruktur III ausschlaggebend ist. Dafür sprechen die Unter-

suchungen von KÜHN und WEYGAND¹⁾ über die Alkalisalze des *o*- und *p*-Nitrophenylhydroxylamins



die bereits im sichtbaren Spektralbereich absorbieren (das primäre Salz des *o*-Derivats zeigt drei bei 587, 546 und 500 m μ liegende Banden) und bei denen die Ladungsverteilung der *p*-Elektronen derjenigen der Struktur IV des Nitrobenzols weitgehend analog ist:



Der zweite Teil der Frage ist, wie schon in der früheren Arbeit erwähnt, häufig diskutiert worden, eine eindeutige Zuordnung der verschiedenen Banden ist trotzdem bisher nicht gelungen und dürfte nur auf photochemischem Wege oder durch die Untersuchung der Dampfspektren möglich sein. In neuerer Zeit haben FÖRSTER und WAGNER²⁾ dieses Problem wieder aufgegriffen. Sie führen im Gegensatz zu allen früheren Deutungsversuchen eine Reihe von Gründen dafür an, daß die längstwellige (Vor-)bande des Nitrobenzols dem Benzolkern und die erste Hauptbande der $-\text{NO}_2$ -Gruppe zuzuordnen sei. Die wichtigsten dieser Gründe sind die folgenden: Auf Grund der von CONRAD-BILLROTH³⁾ gefundenen empirischen Regel über den Einfluß des Dipolmomentes verschiedener Substituenten auf die Lage der längstwelligen Benzolbande wäre im Nitrobenzol eine Rotverschiebung dieser Bande um etwa 11000 cm⁻¹ zu erwarten, was ungefähr der Lage der beobachteten Vorbande entspricht; das Maximum der ersten Hauptbande liegt bei den *o*- und *m*-Halogennitrobenzolen — unabhängig von dem in den Benzolkern eingeführten Halogen — immer in der Nähe von 34700 cm⁻¹; bei *m*-Chlor- und *m*-Bromnitrobenzol besitzt die erste Hauptbande eine Schwingungsstruktur mit einem Frequenzabstand von 1200 cm⁻¹, der in ähnlicher Größe auch bei RAMAN-Spektren von Nitroderivaten auftritt. Diese Gründe lassen sich leicht noch vermehren. Für die genannte Zuordnung

¹⁾ R. KÜHN und F. WEYGAND, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1969.

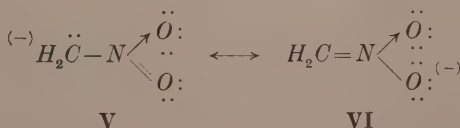
²⁾ G. FÖRSTER und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 343.

³⁾ H. CONRAD-BILLROTH, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 139.

spricht z. B. auch die gleiche Intensität der Vorbande beim Mono-, *m*-Di- und *s*-Trinitrobenzol¹⁾; ferner die sehr geringen Änderungen bezüglich Lage und Intensität der Hauptbande des Nitrobenzols bei Einführung einer $-OH$ -Gruppe in *o*- oder *m*-Stellung²⁾. Aber ebenso läßt sich eine Reihe von Gegengründen anführen, die die Überzeugungskraft dieser Belege jedenfalls beträchtlich abschwächen. Hierher gehört z. B. die Beobachtung, daß die Intensität der ersten Hauptbande im *s*-Trinitrobenzol geringer ist als im *m*-Dinitro- und im Mononitrobenzol¹⁾; die Zuordnung der ersten Hauptbande zur $-NO_2$ -Gruppe würde ferner bedeuten, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für die Benzolbande etwa gleich bleibt wie im Benzol selbst, während sie für die Nitrobande auf das hundertfache steigt¹⁾, was im Vergleich zu der Intensitätsänderung beim Übergang vom Nitromethan zum Tetranitromethan und bei der als gering angenommenen Beeinflussung der Nitrogruppe durch den Benzolkern nicht überzeugend ist. Eine sichere Zuordnung der Nitrobenzolbanden ist deshalb bisher nicht möglich und muß weiteren Messungen, nach Möglichkeit auch im Dampfzustand, vorbehalten bleiben.

2. Die Anionen der Nitroparaffine und aliphatischen Oxime.

Die Schwierigkeiten in der Bandenzuordnung bei aromatischen Nitroverbindungen haben uns veranlaßt, die Verfolgung des oben genannten Problems, aus Absorptionsmessungen Aufschlüsse über den Anteil der verschiedenen elektromeren Grenzstrukturen am mesomeren Zustand ungesättigter Moleküle zu gewinnen, auf weitere aliphatische Nitroverbindungen zu erstrecken. Zunächst wurde die Absorption der Anionen von Nitroparaffinen untersucht. Die Ionisierung des Nitromethans in alkalischer Lösung führt zu folgendem mesomeren System:



In der Grenzformel V ist das C-Atom, in der Grenzformel VI sind die O-Atome Träger der negativen Ladung. Die Bildung des Ions entspricht insofern nicht einem normalen elektrolytischen Dissoziations-

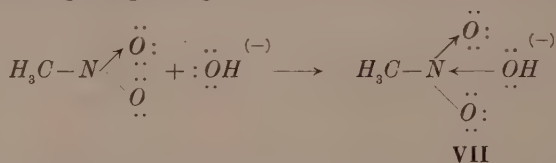
¹⁾ Vgl. I, Fig. 2. ²⁾ Vgl. I, Fig. 4.

vorgang, als sie meßbare Zeit braucht (bei 0° C etwa 10 Minuten)¹⁾. Außerdem erleidet das Anion in wässriger Alkalilösung weitere Umwandlungen, worauf gleich einzugehen sein wird. Bei raschem Arbeiten (vgl. experimentellen Teil) gelingt es, das Spektrum des Anions in reiner Form zu gewinnen (vgl. Fig. 2); man erhält eine einzige glatt abfallende Bande mit dem Maximum bei etwa 42750 cm⁻¹, und die Nitrobande bei 37000 cm⁻¹ verschwindet. Da letztere dem mesomeren System I ↔ II zuzuordnen ist, muß man den Schluß ziehen, daß am mesomeren Zustand des Nitronsäureanions die Grenzstruktur V nicht meßbar beteiligt ist, und daß sich dieser Zustand weitgehend durch die elektromere Grenzformel VI beschreiben läßt.

Dieses Ergebnis hat für die Erklärung der von KUHN und ALBRECHT²⁾ sowie von SHRINER und YOUNG³⁾ gefundenen optischen Aktivität der Alkalisalze von Nitroparaffinen der Formel



insofern Bedeutung, als es die Annahme von KUHN, der Zustand des Anions lasse sich durch die Formel V beschreiben, eindeutig ausschließt. Die von ARNDT und ROSE⁴⁾ vorgeschlagene Erklärung, daß die Erhaltung der optischen Aktivität von Nitroparaffinen bei Einwirkung von Alkalialkoholat auf der Anlagerung des OR⁻-Ions an die N=O-Doppelbindung beruhe, gewinnt dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit, um so mehr, als sie auch die oben erwähnte Zeitreaktion verständlich machen würde. Ob auch in wässriger Alkalilösung eine derartige Anlagerung erfolgt



läßt sich aus dem Spektrum nicht eindeutig entscheiden. Da zu erwarten war, daß VII eine von dem mesomeren System V ↔ VI ver-

1) A. HANTZSCH und A. VEIT, Ber. dtsch. chem. Ges. **32** (1899) 607.

2) R. KUHN und K. ALBRECHT, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1297.

3) R. L. SHRINER und J. H. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3332.

4) F. ARNDT und J. D. ROSE, J. chem. Soc. London **1935**, 1. Vgl. ferner F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 202.

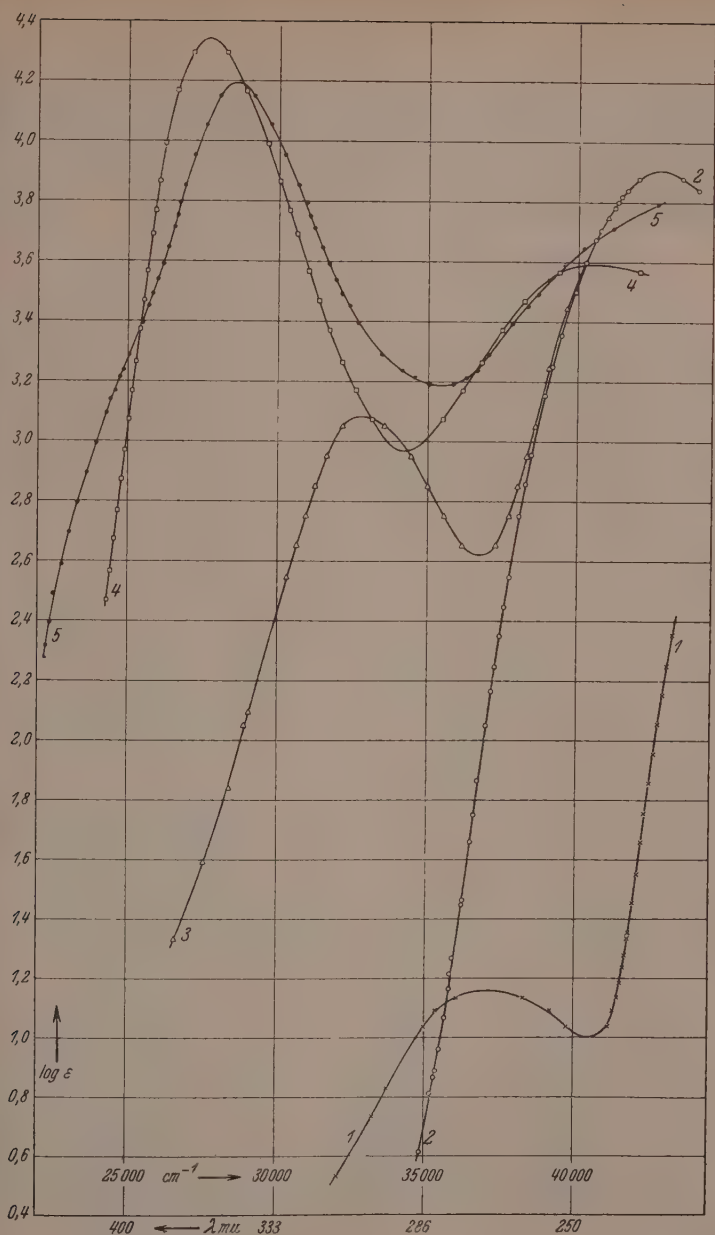
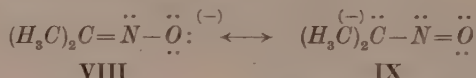


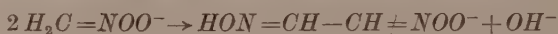
Fig. 2. 1. Nitromethan in 10^{-2} norm. HCl . 2. Nitromethan in 10^{-2} norm. NaOH . 3. Methazonsäure in 10^{-2} norm. NaOH . 4. Dinitromethan—Kalium in $5 \cdot 10^{-3}$ norm. NaOH . 5. Nitroform—Kalium in $5 \cdot 10^{-3}$ norm. NaOH .

schiedene Absorption besitzt, wurde das Spektrum des Acetoxims $(CH_3)_2C=N-O-H$ in neutraler und alkalischer Lösung aufgenommen, dessen Ion eine dem System $V \leftrightarrow VI$ weitgehend analoge Ladungsverteilung aufweisen sollte:



Auch in diesem Fall dürfte an dem Zustand des Anions die Grenzstruktur VIII vorwiegend beteiligt sein, da sonst eine für Nitrosoverbindungen charakteristische Absorptionsbande im Sichtbaren zu erwarten wäre. Wie Fig. 3 zeigt, besitzt das Anion des Acetoxims zwei Banden, von denen die längerwellige, durch die Inflexion angedeutete in ihrem Anstieg fast völlig mit dem Anstieg der $H_2C=NO_2^-$ -Bande zusammenfällt. Im Acetoxim selbst wird diese Bande lediglich gegen UV verschoben, so daß es berechtigt erscheint, sie der $C=N$ -Doppelbindung als „Chromophor“ zuzuordnen. Danach wäre anzunehmen, daß die hohe Bande des Nitronsäureanions bei 42750 cm^{-1} sich aus zwei Teilbanden zusammensetzt, von denen die eine der $C=N$ -Doppelbindung zugehört, während das Maximum entweder analog der kurzwelligen Bande des Nitromethans einem photochemischen Zerfall des Anions entsprechen würde oder als Elektronenaffinitätsspektrum zu deuten wäre.

Diese zunächst willkürlich erscheinende Zuordnung gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man die Absorption zweier weiterer Derivate der Nitronsäure bzw. des Acetoxims in die Betrachtung einbezieht. Läßt man die alkalische Lösung des Nitromethans einige Tage stehen, so lagert sich das Anion in das Methazonsäureanion um, wie schon HANTZSCH und VOIGT¹⁾ festgestellt haben:



Diese Umlagerung beginnt sofort und verläuft auch nicht quantitativ, sondern unter Bildung weiterer farbiger Nebenprodukte, so daß die Absorptionskurve nicht quantitativ zu gewinnen ist und vor allem gegen das sichtbare Spektralgebiet etwas zu hoch ausfallen dürfte. Der Gesamtcharakter des Absorptionsverlaufes wird jedoch dadurch nicht berührt. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, bleibt der obere Teil der $CH_2=NO_2^-$ -Absorption fast quantitativ erhalten, während anstatt

¹⁾ A. HANTZSCH und K. VOIGT, Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 85.

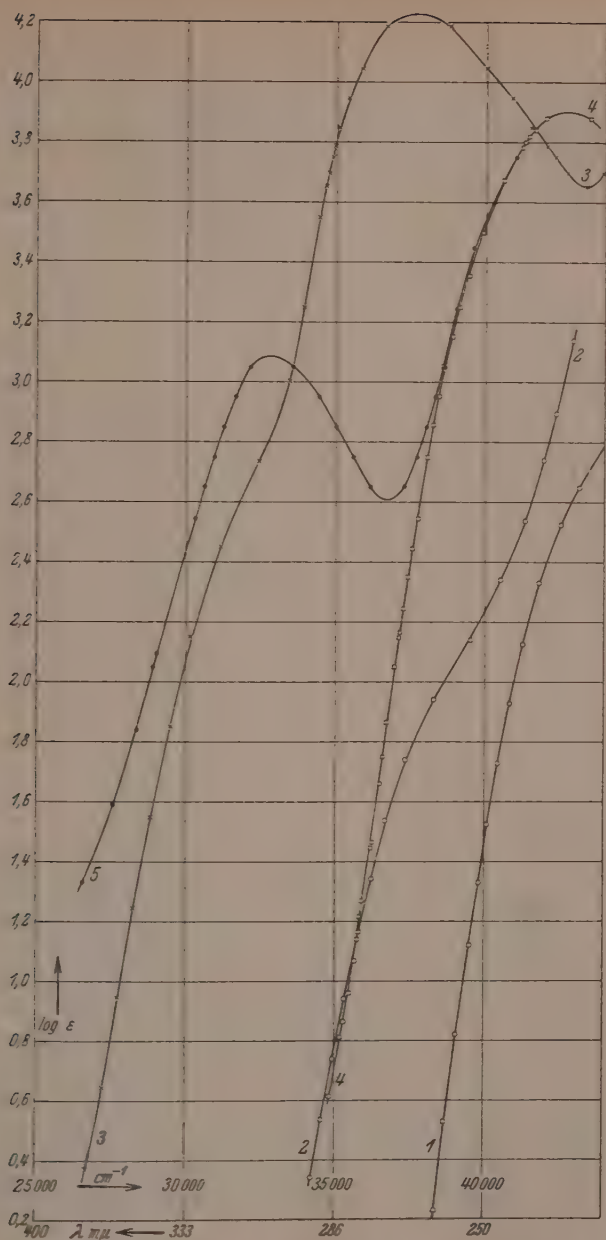
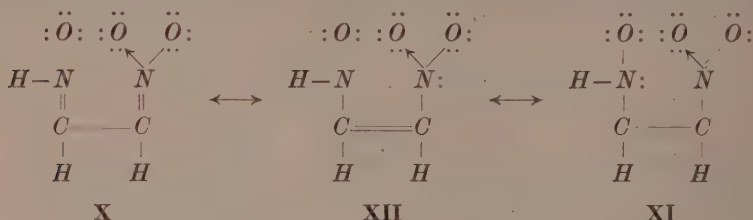


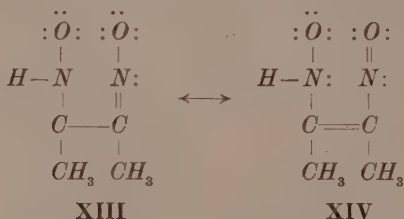
Fig. 3. 1. Acetoxim in Wasser. 2. Acetoxim in 0.1 norm. NaOH. 3. Dimethylglyoxim in 0.1 norm. NaOH. 4. Nitromethan in 10^{-2} norm. NaOH. 5. Methazonsäure in 10^{-2} norm. NaOH.

des glatten Abfalls der Kurve eine neue Bande auftritt mit einem Maximum bei 32750 cm^{-1} , die man dem mesomeren System



zuschreiben kann. Durch die Konjugation der zwei $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen wird die zugehörige Bande gegen lange Wellen verschoben. Auch in diesem Fall ist im wesentlichen die Grenzstruktur X am wirklichen Zustand des Nitroacetaldoximanions beteiligt.

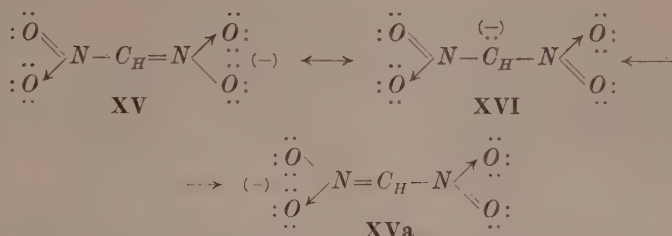
Den durchaus analogen Fall stellt das Spektrum des Dimethylglyoximanions dar, dessen Mesomerie folgendermaßen formulierbar ist:



wobei wieder der Anteil der Grenzstruktur XIII stark überwiegt. Wie Fig. 3 zeigt, ist das Spektrum des Dimethylglyoximanions stark gegen Rot verschoben und die Lage des durch die Inflexion gekennzeichneten längerwelligen Maximums fällt mit der längerwelligen Bande des Methazonsäureanions zusammen.

Die Einführung zweier oder dreier Nitrogruppen in das Methan verstärkt den Säurecharakter der entstehenden Nitroparaffine so sehr, daß das Dinitromethan bereits eine Dissoziationskonstante $K = 2.7 \cdot 10^{-2}$ bei 25°C besitzt¹⁾, während das Nitroform zu den stärksten organischen Säuren überhaupt zählt. Das bei der Dissoziation primär entstehende Carbeniatanion ist mesomer zwischen den beiden möglichen aci-Nitroformeln:

¹⁾ A. HANTZSCH und A. VEIT, loc. cit.



und am wirklichen Zustand des Ions nicht wesentlich beteiligt, wie das Absorptionsspektrum beweist (vgl. Fig. 2). Anstatt der schwachen Nitrobande bei $37\,000\text{ cm}^{-1}$ tritt eine sehr intensive Bande mit dem Maximum bei $27\,700\text{ cm}^{-1}$ auf, deren Abfall bereits bis ins sichtbare Spektralgebiet reicht. Eine engere Zuordnung dieser Bande ist in diesem Fall nicht durchführbar. Während die Konjugation von $C=C$ -Doppelbindungen und ebenso die von $C=N$ -Doppelbindungen (Acetoxim-Dimethylglyoxim) die Absorption lediglich nach langen Wellen verschiebt, tritt bei der Konjugation von $C=N$ und $N=O$ in XV bzw. XVa eine Bande auf, die anscheinend nur dem mesomeren System als Ganzem zugeordnet werden kann, d. h. eine Lokalisierung der Anregung erscheint hier offenbar nicht mehr möglich.

Die Verzweigung des mesomeren Systems im Nitroformanion verschiebt die Lage des Maximums etwas gegen UV ($\lambda_{\text{max.}} \sim 28\,600\text{ cm}^{-1}$), wie es auch in anderen Fällen beobachtet worden ist¹⁾, außerdem tritt aber noch eine weitere, nur durch eine Inflexion angedeutete Bande bei längeren Wellen auf, die die dunklere Farbe des Nitroformkaliums gegenüber dem hellgelben Salz des Dinitromethans hervorruft. Man kann daher die Frage von neuem diskutieren, ob nicht die intensive Bande der $C=N$ -Bindung, die schwächere Vorbande den $N=O$ -Bindungen bzw. dem mesomeren System $I \leftrightarrow II$ zuzuordnen ist, wobei durch die Konjugation der beiden „Chromophore“ ihre Absorption wechselseitig nach längeren Wellen verschoben wird. Das würde bedeuten, daß im Dinitromethananion die gefundene Bande nicht einheitlich ist, sondern durch Überlagerung zweier Banden entsteht, und daß erst durch Einführung der dritten Nitrogruppe infolge der Intensitätsverschiebungen die „Eigenabsorption“ der beiden „Chromophore“ wieder hervortritt. Eine sichere Entscheidung

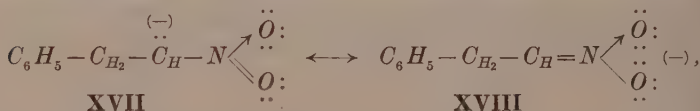
¹⁾ Vgl. B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Samml. Chem. und Chem. techn. Vorträge, Heft 40 (1938) 183.

dieser Frage erscheint hier ebensowenig möglich, wie im Fall des Nitrobenzols. Daß jedoch eine „Lokalisierung“ der Elektronenanregung auch in konjugierten Systemen trotz des durch die Mesomerie bedingten Ladungsausgleiches anzunehmen ist, kann auf Grund dieser und einer Reihe früher untersuchten Beispiele¹⁾ wohl nicht bezweifelt werden.

Die Lage der kurzwelligen Bande oberhalb $40\,000\text{ cm}^{-1}$ bleibt auch bei den Anionen des Di- und Trinitromethans angenähert erhalten, was eine Stütze für die obenerwähnte Annahme bildet, daß diese Bande als ein photochemischer Zerfall der $=N \begin{smallmatrix} \nearrow \ddot{O}: \\ \vdots \\ \searrow \ddot{O}: \end{smallmatrix} (-)$ Gruppe oder als Elektronenaffinitätsspektrum zu deuten ist.

3. Die Anionen der Phenylnitroparaffine, der Nitroessigsäure, des ω -Nitrostyrols und des Benzophenonoxims.

Im Anion des β -Phenylnitroäthans liegt ein den elektromeren Grenzstrukturen $V \leftrightarrow VI$ durchaus analoges mesomeres System vor:



was durch das Absorptionsspektrum bestätigt wird (vgl. Fig. 4). Die Nitrobande bei $37\,000\text{ cm}^{-1}$ verschwindet, die Absorptionskurve ist derjenigen des Nitronsäureanions weitgehend ähnlich und lediglich etwas gegen lange Wellen verschoben. Die Benzolbande wird von der

steil abfallenden $>\text{C}=\text{N} \begin{smallmatrix} \nearrow \ddot{O}: \\ \vdots \\ \searrow \ddot{O}: \end{smallmatrix}$ -Bande fast vollständig überdeckt, ihre

Anwesenheit macht sich jedoch durch ein Schwingungsbändchen bei $37\,300\text{ cm}^{-1}$ deutlich bemerkbar. Man kann daraus schließen, daß

¹⁾ So lassen sich die beiden Banden des Mesityloxyds und des Phorons nach den Messungen von G. SCHEIBE [Ber. dtsch. chem. Ges. 58 (1925) 586] mit Sicherheit der $\text{C}=\text{C}$ bzw. der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung zuordnen, obwohl auch hier ein gemeinsames mesomeres p -Elektronensystem vorliegt. Das Gleiche gilt für Acetophenon und Benzophenon (G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926) 2621; H. LEY und H. WINGCHEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 67 (1934) 501), bei denen die Benzolbanden und die $\text{C}=\text{O}$ -Bande trotz der Konjugation der beiden „Chromophore“ leicht voneinander zu trennen sind.

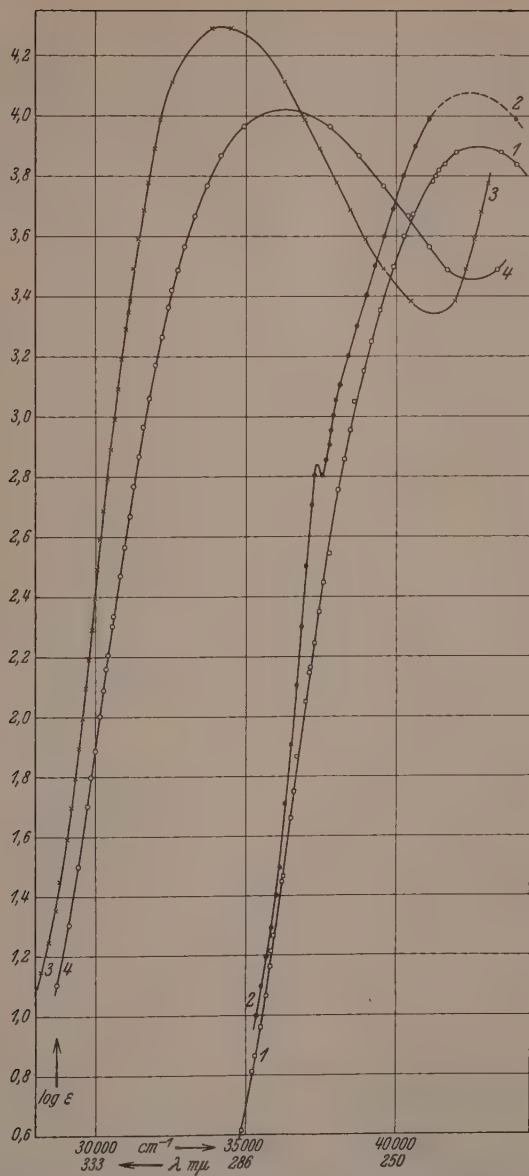
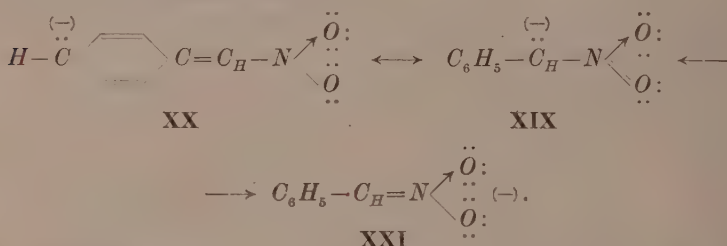


Fig. 4. 1. Nitromethan in 10^{-2} norm. NaOH . 2. β -Phenylnitroäthan in 0.1 norm. NaOH . 3. Phenylnitromethan in 0.1 norm. NaOH . 4. Nitroessigsäures Kalium in 10^{-2} norm. NaOH .

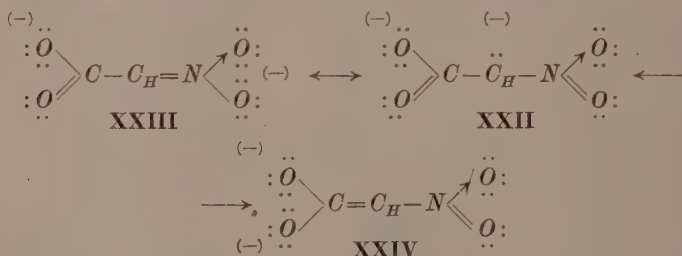
der Zustand des Ions weitgehend durch die Ladungsverteilung der Struktur XVIII wiedergegeben ist, die beiden „Chromophore“ sind durch eine $-CH_2$ -Gruppe getrennt und beeinflussen sich gegenseitig nur wenig.

Ein wesentlich anderes Bild zeigt das Spektrum des Phenyl-nitromethananions, für das sich die folgenden elektromeren Grenzformeln aufstellen lassen:



Aus Analogiegründen ist auch in diesem Fall die Grenzstruktur XXI als maßgeblich am Zustand des Ions beteiligt anzusehen. Da aber hier die „Chromophore“ konjugiert sind, also ein gemeinsames p -Elektronensystem besitzen, wird die Absorption um etwa 8000 cm^{-1} nach langen Wellen verschoben und die Banden der beiden Chromophore verschmelzen vollständig miteinander, so daß wieder eine Zuordnung nicht möglich ist.

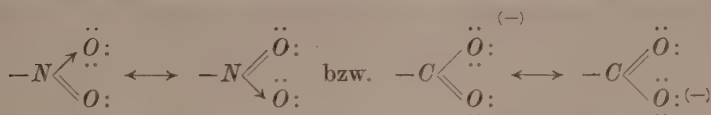
Ähnliches gilt für das Nitroessigsäureanion



bei dem die Carbeniatstruktur XXII wiederum nur als Übergang zwischen den Grenzstrukturen XXIII und XXIV und als praktisch unbeteiligt am Zustand des Ions anzusehen ist, da sonst ein Spektrum analog dem des Nitromethans zu erwarten wäre, weil die Absorption der Carboxylatgruppe nach den Messungen von LEY und ARENDS¹⁾

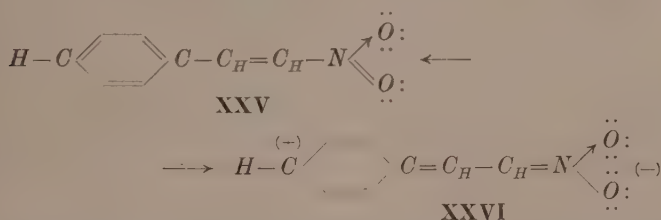
¹⁾ H. LEY und B. ARENDS, Z. physik. Chem. (B) 17 (1932) 177.

erst oberhalb von etwa 45000 cm^{-1} beginnt. Dagegen läßt sich über den Beteiligungsgrad der Strukturen **XXIV** und **XXIII** am Zustand des Ions aus der Absorption nichts sicheres aussagen, denn sowohl die Anregungsenergie der Äthylenbindung wie diejenige der $C=N$ -Bindung könnte durch die Beteiligung des mesomeren Systems



soweit erniedrigt werden, daß das beobachtete Maximum bei 36250 cm^{-1} verständlich wird¹⁾. Analogiegründe sprechen allerdings auch hier für die maßgebliche Beteiligung der Struktur **XXIII** am wirklichen Zustand des Ions.

Das mesomere System des ω -Nitrostyrols entspricht vollkommen dem des Nitrobenzols (**III** \leftrightarrow **IV**):



Auch hier ist zu erwarten, daß der physikalisch definierte Zustand des Moleküls weniger durch die polare Grenzstruktur **XXVI** als durch die übliche Formulierung **XXV** beschrieben wird. Der Beteiligung der Nitrogruppe am mesomeren System des Styrols entspricht auch in diesem Fall die tiefgreifende Änderung des ganzen Spektrums (vgl. Fig. 5, Kurve 1a und 2)²⁾; anstatt der beiden Banden des Styrols und der Nitrobande erscheint eine breite Bande bei 31250 cm^{-1} , die keinerlei Struktur mehr aufweist und durch die Verschmelzung der Eigenabsorption der verschiedenen an dem mesomeren p -Elektronensystem des Moleküls beteiligten „Chromophore“ zustande kommt. Es liegen also die gleichen Verhältnisse vor wie beim Nitrobenzol,

1) Nach den Messungen von G. SCHEIBE [Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 586] wird die Äthylenbande, deren Maximum oberhalb 50000 cm^{-1} liegt, z. B. im Phoron bis 36500 cm^{-1} verschoben. 2) Das Spektrum des Styrols in Äthanollösung wurde aus den Messungen von B. ARENDS, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 1936 übernommen.

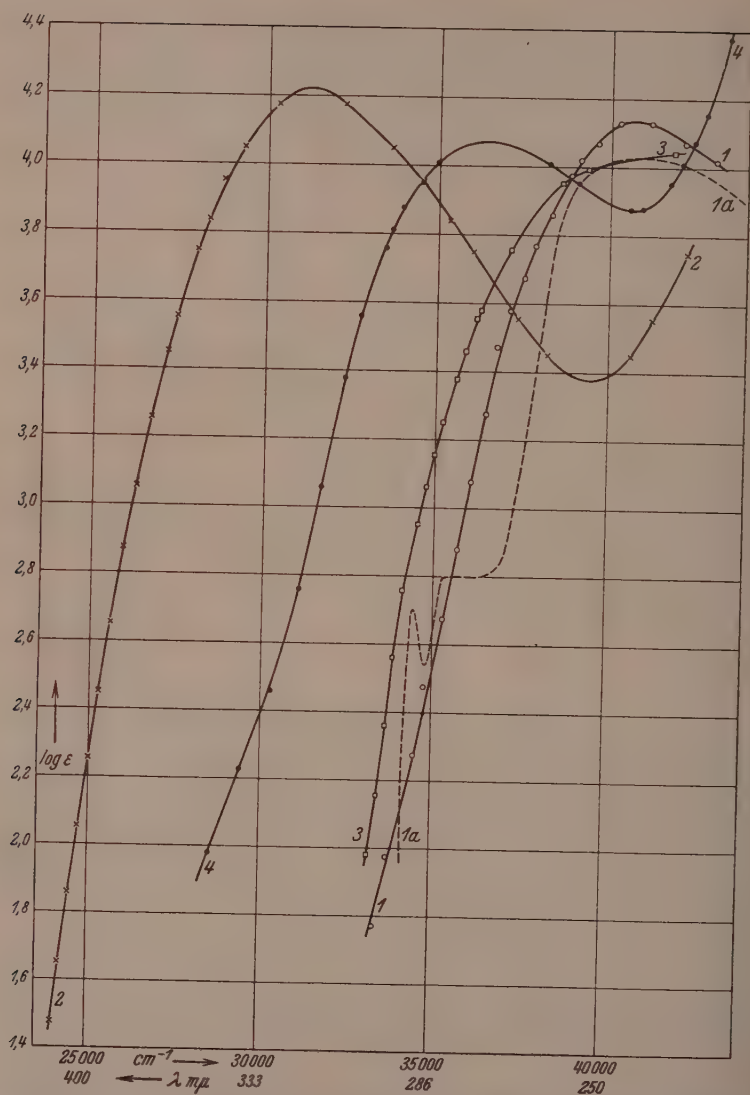
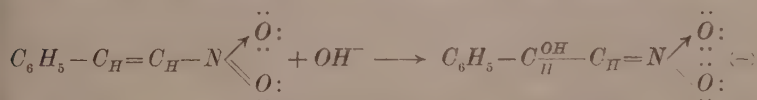


Fig. 5. 1. ω -Nitrostyrol in 0.1 norm. NaOH. 1a. Styrol in Äthanol. 2. ω -Nitrostyrol in $5 \cdot 10^{-3}$ norm. HCl. 3. Benzophenonoxim in Wasser. 4. Benzophenonoxim in 0.1 norm. NaOH.

auch hier ist eine derartig starke Änderung der Absorption offenbar nicht nur durch polare Effekte zu deuten.

Löst man ω -Nitrostyrol in Alkali, so wird nicht das der $-NO_2$ -Gruppe benachbarte H -Atom als Proton abgegeben, was zu einer Kumulation der Doppelbindungen führen würde, sondern es wird OH^- an die Äthylendoppelbindung angelagert, wie MEISENHEIMER und HEIM¹⁾ im analogen Fall des Na -methylats gezeigt haben:



Diesem Vorgang entspricht die Verschiebung des Spektrums um etwa 9500 cm^{-1} gegen kürzere Wellen, da durch die Anlagerung die Konjugation der chromophoren Gruppen unterbrochen wird. Lage und Form der Bande ist erwartungsgemäß ähnlich derjenigen des β -Phenylnitroäthanions, dagegen läßt sich die Eigenabsorption des Benzolkernes nicht mehr mit Sicherheit erkennen, was mit der raschen Zersetzlichkeit der ω -Nitrostyrolsalze zusammenhängen dürfte.

Um auch bei phenylsubstituierten Nitromethanen den Vergleich mit den Oximen durchführen zu können, haben wir schließlich noch die Absorption des Benzophenonoxims untersucht. Die Konjugation der beiden Phenylgruppen mit dem $>C=N-O-H$ -Chromophor führt auch hier zu einer völligen Verschmelzung der zugehörigen Einzelabsorptionen zu einer breiten Bande, die keinerlei Struktur erkennen läßt (vgl. Fig. 5). Durch die Ionisierung zum Anion $(C_6H_5)_2C=\ddot{N}-\ddot{O}:^{(-)}$ wird diese Bande ebenso wie beim Acetoxim gegen lange Wellen verschoben, ihre Lage ist jedoch gegenüber der-

jenigen des Phenylnitromethans $C_6H_5-CH=N \begin{array}{l} \nearrow \ddot{O}: \\ \searrow \ddot{O}: \end{array} \quad (-)$ um etwa

1500 cm^{-1} gegen kürzere Wellen verschoben, was sich durch die Verzweigung des mesomeren Systems auf die zwei Phenylgruppen deuten läßt. Jedenfalls kommt auch in diesem Fall die Ähnlichkeit der Ladungsverteilung der p -Elektronenwolke in beiden Ionen in der Absorption ebenso zum Ausdruck wie beim Acetoxim- und Nitronsäureanion oder beim Dimethylglyoxim- und Methazonsäureanion.

¹⁾ J. MEISENHEIMER und F. HEIM, Ber. dtsch. chem. Ges. 38 (1905) 466.

Überblickt man das Ergebnis dieser Messungen, so ergibt sich zunächst eine sehr weitgehende Bestätigung der Anschauungen, die in Anwendung des von ARNDT aufgestellten „Mesomerie“-Begriffes vor allem von EISTERT¹⁾ über das Problem der „Farbe“ entwickelt worden sind. Hierher gehört vor allem der Hinweis auf die Wichtigkeit des „elektromeren Effektes“ der sogenannten auxochromen Gruppen, deren Wirkung bisher ausschließlich als induktiver Art betrachtet wurde, während man aus den vorliegenden Messungen schließen muß, daß der elektromere Effekt weitaus überwiegt. Für das Problem des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Farbe und damit für die Charakterisierung chemischer Stoffe auf Grund ihrer Lichtabsorption ist vor allem die Beobachtung von Interesse, daß trotz der Unmöglichkeit, die p -Elektronen eines ungesättigten konjugierten Systems zu lokalisieren, eine Zuordnung bestimmter Banden zu bestimmten „Chromophoren“ in einfachen Molekülen möglich bleibt, daß man also nicht von der Anregung „irgendeines“ Elektrons des gemeinsamen p -Elektronensystemes sprechen kann. Das bedeutet, daß sich in solchen Fällen mit Hilfe des Absorptionsspektrums entscheiden läßt, welche der möglichen elektromeren Grenzstrukturen an dem energetisch definierten Zustand des Moleküls vorwiegend Anteil hat. In vielen Fällen ist allerdings eine solche Zuordnung nicht durchführbar, insbesondere dann, wenn sich die Eigenabsorptionen der „Chromophore“ stark überdecken, so daß sie bei der Konjugation dieser Gruppen gewöhnlich in eine breite, gegen lange Wellen verschobene Bande zusammenfließen. Da alle derartigen Versuche letzten Endes auf Analogieschlüssen beruhen, bleibt naturgemäß in manchen Fällen eine Unsicherheit bestehen, die nur mit Hilfe anderer, z. B. photochemischer Untersuchungen völlig ausgeschaltet werden kann. Daraus ergibt sich auch die Notwendigkeit, vor allem einfache Stoffe zu untersuchen, da schon der Benzolchromophor vom Standpunkt der Theorie ein recht kompliziertes System darstellt, was ja auch durch seine Absorption bestätigt wird.

4. Experimentelles.

Die untersuchten Stoffe wurden in allen Fällen durch mehrmaliges Umkristallisieren bzw. durch wiederholte fraktionierte Destillation in Glasschliffapparaturen sorgfältig gereinigt und im Hoch-

¹⁾ Vgl. B. EISTERT, Z. angew. Ch. **49** (1936) 33. Tautomerie und Mesomerie, Samml. chem. u. chem. techn. Vortr. Heft 40 (1938) 173ff.

vakuum über *KOH* getrocknet. An selteneren Präparaten wurden hergestellt: Dinitromethankalium nach P. DUDEN¹⁾ über das Dibromdinitromethan; Nitroformkalium nach CHATTAWAY und HARRISON²⁾ aus Tetranitromethan; β -Phenylnitroäthan in Analogie zum entsprechenden Propan über das Jodid durch Umsetzung mit $AgNO_3$ ³⁾ (Siedepunkt des Jodids bei 10 mm *Hg* 111°, des Nitroderivats bei 10 mm *Hg* 125·5° uncorr.); Nitroessigsäures Kalium nach W. STEINKOPF⁴⁾ aus Nitromethan. In einzelnen Fällen wie bei Nitromethan oder ω -Nitrostyrol in alkalischer Lösung erforderte die große Zersetzlichkeit der Anionen ein möglichst rasches Arbeiten bei der Aufnahme der Spektren. Zu diesem Zweck wurde die wässrige Lösung in 100 cm³ Kölbchen verteilt und erst unmittelbar vor dem Einfüllen in das Balyrohr mit der notwendigen Menge *NaOH*-Lösung versetzt und durchgeschüttelt. Für je zwei Aufnahmen wurde die Lösung frisch hergestellt, so daß sie nur innerhalb 3 Minuten nach Zugabe des Alkalis verwendet wurde. Wie Kontrollaufnahmen mit älteren Lösungen zeigten, kann man bei dieser Arbeitsweise den durch die Zersetzung bedingten Fehler praktisch vernachlässigen. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Wasser, nur beim ω -Nitrostyrol machte die geringe Löslichkeit einen Zusatz von 10% Äthanol notwendig. Die Temperatur wurde auf $20 \pm 1^\circ C$ gehalten. Bezüglich der Aufnahmetechnik kann auf die frühere Arbeit verwiesen werden.

¹⁾ P. DUDEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **26** (1893) 3003. ²⁾ F. D. CHATTAWAY und J. M. HARRISON, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 171. ³⁾ J. V. BRAUN und O. KRUBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 395. W. A. JAKOBS und M. HEIDELBERGER, J. biol. Chem. **21** (1915) 466. ⁴⁾ W. STEINKOPF, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 3925.

Über makromolekulare Verbindungen.

216. Mitteilung¹⁾: Zur Gitterbestimmung des Kautschuks.

Von

E. Sauter.

(Eingegangen am 1. 6. 39.)

Eine unabhängig von mir durchgeführte Untersuchung von H. A. MORSS bestätigt meine frühere Arbeit.

In einer früheren Arbeit²⁾ brachte ich ein Drehkristallfaserdiagramm, drei verschiedene SCHIEBOLD SAUTER (Drehgoniometer)-Äquatordiagramme und zwei verschiedene Mikrophotogramme des gleichen Einkristallpräparates, die einen sehr weitgehenden Beleg für die gute einkristallartige Textur des von mir benutzten Präparates geben. Hätten MEYER und MARK in ihrer Entgegnung³⁾ statt einer einzigen Folienaufnahme ebenso zahlreiche verschiedene Neuaufnahmen gebracht, so würde der Vergleich der verschiedenen Aufnahmen für sich sprechen. Zu meinen Drehkristallgoniometeraufnahmen wurden gleichmäßig dicke gefrorene Kautschukwürfelchen verwendet, die nach allen Richtungen hin gleich intensiv reflektieren. In der von MEYER und MARK gebrachten Aufnahme ist eine gedehnte Kautschukfolie, die wesentlich ungleichmäßiger als das von mir benutzte Präparat reflektiert, in Ruhe, also ungedreht aufgenommen worden. Trotzdem geben MEYER und MARK die Interferenz 300 zu, behaupten aber, im Faserdiagrammreflex „A₂“ sei hiervon nichts festzustellen. Wenn MEYER und MARK sich bemühen würden, die von mir verwandte röntgenographisch einwandfreie Art der Präparataufnahme auch anzuwenden, würden sie zu anderen Ergebnissen als sie angeben, kommen.

Inzwischen ist von dem Amerikaner H. A. MORSS⁴⁾ ganz unabhängig von mir der Nachweis geführt worden, daß sowohl in der Gitterbestimmung von MARK und VON SUSICH⁵⁾ wie der von MEYER

¹⁾ Zugleich 15. röntgenographische Mitteilung des Verfassers; 215. Mitteilung: W. KERN, Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 197. ²⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 405. ³⁾ K. H. MEYER und H. MARK, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 232; **38** (1938) 395. ⁴⁾ H. A. MORSS JR., J. Amer. Chem. Soc. **60** (1938) 237. ⁵⁾ H. MARK und G. v. SUSICH, Kolloid-Z. **46** (1928) 11.

und LOTMAR¹⁾ Unstimmigkeiten zwischen bestimmten beobachteten und berechneten Reflexionen vorhanden sind, „die größer sind, als der mögliche Meßfehler“. H. A. MORSS gelangt daher zu dem gleichen Resultat wie ich, das keines der MEYER MARKSchen Gitter genau ist. Dann leitet H. A. MORSS zwei neue Elementarzellen des kristallinen Kautschuks ab, zwischen denen er eine Entscheidung sucht. Es ist anzunehmen, daß zwischen diesen beiden Gittern ähnliche Beziehungen bestehen, wie sie weiter vorne für die Doppelindizierungen der nativen und der Hydratcellulose abgeleitet worden sind. Die Zelle I von H. A. MORSS hat folgende Konstanten: $a = 26.3 \text{ \AA}$, $c = 8.9 \text{ \AA}$, $b = 8.15 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ 30'$. Die Zelle II von H. A. MORSS ist orthorhombisch und besitzt folgende Gitterwerte: $a = 12.4 \text{ \AA}$, $b = 8.15 \text{ \AA}$ (Faserachse), $c = 8.9 \text{ \AA}$. Zum Vergleich folgt die von mir aus Röntgen-goniometerdiagrammen abgeleitete rhombische Elementarzelle:

$$a = 12.60 \text{ \AA}, b = 8.20 \text{ \AA}, c = 8.91 \text{ \AA}.$$

Allerdings kann MORSS zwischen seinen beiden Gittern keine endgültige Entscheidung treffen. Durch die von mir durchgeführte Goniometrierung ist nunmehr sichergestellt, daß die Zelle II die zutreffende ist.

¹⁾ K. H. MEYER und W. LOTMAR, Mh. Chem. **69** (1936) 115.

Über Beziehungen zwischen den Gittern der nativen und der Hydratcellulose¹⁾.

Von

Erwin Sauter²⁾.

217. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen³⁾.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 39.)

Sowohl GROSS und CLARK, wie KIESSIG haben neuerdings die grundsätzlichen Feststellungen meiner früheren Arbeiten über das Gitter der nativen Cellulose bestätigt. Darüber hinaus haben die ersteren Autoren gezeigt, daß das MEYER- und MARKsche Gitter aus dem von mir als prinzipiell richtig nachgewiesenen älteren SPONSLER- und DORESchen Gitter durch einfache Koordinatenänderung mit halb so großer Elementarzelle hervorgeht. Diese Beziehung wird im folgenden durch die graphische Darstellung im reziproken Gitter veranschaulicht. Ferner wird der entsprechende Gittervergleich bei der Hydratcellulose zwischen einer Untersuchung von SPONSLER und DORE und der älteren Gitterbestimmung von ANDRESS (MEYER und MARK) durchgeführt. Aus der Diskussion ergibt sich, daß das Hydrat-Cellulosegitter von SPONSLER und DORE als die richtige Gitterbeschreibung anzusehen ist und das ANDRESS-, MEYER- und MARKsche Gitter unzweckmäßig ist. Daraus folgt eine neue Erklärung für die Polymorphie zwischen nativer und Hydratcellulose.

Einleitung.

In meinen früheren Arbeiten über das Gitter der nativen Cellulose⁴⁾, war ich zu folgenden Ergebnissen gekommen: 1. Das Gitter von SPONSLER und DORE⁵⁾ ist entgegen den Angaben von MEYER und MARK⁶⁾ als weitgehend richtig anzusehen. 2. Es treten auch ungerade Ordnungen in den Reflexionen von der Faserbasis auf.

¹⁾ Zugleich Entgegnung auf K. H. MEYER und H. MARK, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 203 bis 227; **38** (1938) 395. ²⁾ Die vorstehende Stellungnahme konnte erst jetzt erscheinen, weil ich wegen meines Übertrittes in das Vierjahresplanwerk Schwarzheide, der Braunkohle- Benzin A.-G. Abt. Forschung und Entwicklung, die Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Kautschuks und der Cellulose, seit August 1937 zurückstellen mußte. ³⁾ Vorhergehende 216. Mitteilung siehe Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 292. Zugleich 16. röntgenographische Mitteilung des Verfassers. ⁴⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. **35** (1937) 83; **36** (1937) 427; **37** (1937) 161. ⁵⁾ SPONSLER und DORE, Colloid Symposium Monograph **4** (1926) 174. ⁶⁾ Vgl. K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe. Leipzig 1930.

Hierbei wurde in der ersten Arbeit eine unzutreffende Angabe über die Interferenz (050) gemacht, die in der folgenden richtiggestellt wurde. Als intensivste ungerade Ordnung wurde (030) nachgewiesen. Im Zusammenhang hiermit wurde die Vermutung ausgesprochen, die Glucosereste des Cellobioserestes könnten gegeneinander verdreht sein.

Vor kurzem haben S. T. GROSS und G. L. CLARK¹⁾ und nach ihnen H. KIESSIG²⁾ erneut zum Gitterproblem der nativen Cellulose Stellung genommen. GROSS und CLARK haben meine unter 1. genannte Beobachtung bestätigt. Sie fanden aber auch, daß MEYER und MARKS Gitter aus dem SPONSLER DORESchen einfach durch die Wahl der Basisdiagonalen zu Hauptgitterrichtungen hervorgeht. KIESSIG hat unter Verwendung der auch von mir besonders hervorgehobenen reflexionsmonochromatischen Arbeitsweise an Hand sehr schöner Diagramme das deutliche Auftreten der Reflexion (030) bestätigt, wendet sich aber gegen die in Verbindung damit von mir ausgesprochene Vermutung einer gegenseitigen Verdrehung der Glucosereste in der Hauptvalenzkette.

Dies wurde unter anderen damit begründet, daß die von mir gegebene Indizierung der Äquatorreflexion A_4 mit (003) falsch wäre, was auch GROSS und CLARK nachgewiesen hätten, und daß ferner im Winkel von 45° mit der Ebene A_1 keine Interferenz von mir angegeben sei. Hierzu nehme ich heute wie folgt Stellung. Die Reflexion A_4 ist die breiteste Reflexion im Äquator des Faserdiagramms. In Analogie mit den von mir beim Kautschuk nachgewiesenen Verhältnissen bin ich der Auffassung, daß im Reflex A_4 bestimmt die Interferenzen von mehr als einer Netzebene vereinigt sind, worauf in meiner Kautschukarbeit schon hingewiesen ist³⁾. Aus der auffallenden Winkelbreite dieser Interferenz im Goniometerdiagramm möchte ich schließen, daß eventuell (003), (103) und (202) auftreten. Davon wären nur die letzten beiden im halben Gitternetz (nach MEYER und MARK) möglich. Der Beweis, daß (003) falsch indiziert ist, wurde meines Erachtens weder durch GROSS und CLARK noch durch KIESSIG erbracht. Er kann nur mit Hilfe eines Goniometerdiagramms von einem sehr stark einkristallartig orientierten Präparat geliefert werden. Von den vier Reflexen innerhalb A_1 , die nach dem SPONSLER-DORE-Gitter möglich sind, habe ich einen als aus dem monochromatischen Cu-Diagramm als nachgewiesen angesehen, die anderen als unsicher. KIESSIG hat von dieser einen Reflexion wahrscheinlich gemacht, daß sie unreal und durch λ 2-Strahlung hervorgerufen ist. Dadurch wird allerdings die Vermutung bestärkt, daß (003) eine unzutreffende Indizierung sei. Nach meinen Beobachtungen

¹⁾ S. T. GROSS und G. L. CLARK, Z. Kristallogr. **99** (1938) 357. ²⁾ H. KIESSIG, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 83. ³⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 416.

kann ich trotz alledem dieser Auffassung nicht zustimmen, weil ich bei meinen am besten orientierten Präparaten im Goniometerdiagramm des Äquators gerade an der Stelle der Lage von (003) ein gutes Intensitätsmaximum habe. Diese Frage bedarf also noch weiterer Klärung. Im übrigen ist die Verdrehung der Glucosereste gegeneinander von mir nicht bewiesen, sondern nur das Fehlen der Symmetrie der digonalen Schraubenachse, das natürlich auch chemische Ursachen haben kann, wie sie KRESSIG ausgesprochen hat.

I. Die Indizierung des Faserdiagramms der nativen Cellulose.

a) Übertragung aller beobachtbarer Interferenzen des Faserdiagramms in das reziproke Schichtlinienfeld.

Wie ich schon früher ausgeführt habe¹⁾, läßt sich die Überprüfung der Gitterableitungen aus Röntgendiagrammen am Übersichtlichsten durch die Übertragung der Beobachtungen in die graphische Darstellung entsprechender Teile des reziproken Gitters ausführen. Dem Faserdiagramm entspricht ein reziprokes Interferenzschichtlinienfeld, in dem statt der Schichtlinienwinkel μ und Ablenkungswinkel 2ϑ des Films, die $\sin\vartheta$ -Werte auftreten. Interferenzen von ein und derselben Netzebene besitzen in diesem Fall ganzzahlige Vielfache gleicher reziproker Gitterabstände (vom Nullpunkt des Gitters an gerechnet). Die Schichtlinien folgen in gleichen Abständen aufeinander. In Fig. 1 sind in der Mitte auf Grund von mit $Cu-K\alpha$ -Strahlung aufgenommener Faserdiagramme von gereinigter Ramie die sechs beobachtbaren Schichtlinien und der Äquator entsprechend dem Schichtlinienabstand von 10.3 \AA dargestellt (1 Quadrant). Auf diese Schichtlinien sind alle beobachteten Interferenzen mit ihrem $\sin\vartheta$ -Wert oder Bereich eingetragen. Dabei wurde ferner der Interferenzwinkelbreite und der Intensität Rechnung getragen. Um die Glanzwinkel der Interferenzen gut ermitteln zu können, wurden von H. SEEMANN (in Freiburg i. Br.) gebaute Spezial-Kegelskizzen für 90° -Kegel verwendet. Aus einem Vertikal-Kegel-Faserdiagramm wurden alle beobachtbaren Interferenzen festgestellt und aus einem Horizontalkegel-Faserdiagramm wurden die genauen Ablenkungswinkel bis 90° abgelesen. Das Ergebnis der mit dem $\sin\vartheta$ -Wert gemachten Eintragungen ins reziproke Schichtlinienfeld zeigt Fig. 1. Hierbei ist hervorzuheben, daß diese Darstellung nur die Beobachtungen wiedergibt und noch keine Gitterableitung enthält.

¹⁾ E. SAUTER, Z. Kristallogr. 84 (1933) 453; Z. physik. Chem. (B) 21 (1933) 169.

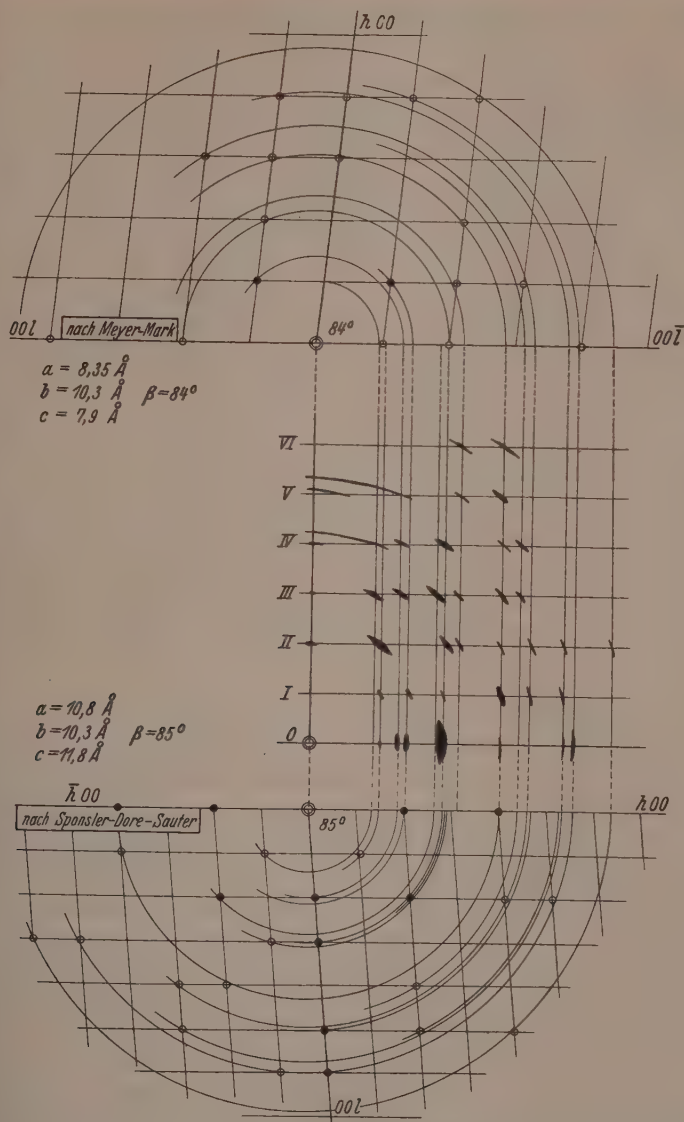


Fig. 1. Reziprokes Interferenzfeld für native Cellulose mit den Indizierungen nach SPONSLER-DORE-SAUTER und nach MEYER-MARK.

**b) Indizierung aller Faserdiagramminterferenzen
nach SPONSLER-DORE-SAUTER.**

Einer Schichtlinie entspricht ein Flächengitter. Durch dessen Verschiebung entlang der die Schichtlinien schneidenden dritten Achse kommt das reziproke Raumgitter zustande. In meiner früheren Arbeit wurde aus einem Äquatorgoniometerdiagramm der Faserachse eines höher orientierten Bakteriencellulosepräparates für das Äquatorflächengitter folgende mit der Angabe von SPONSLER und DORE weitgehend übereinstimmende monokline Zelle abgeleitet: $a=10.8 \text{ \AA}$, $c=11.8 \text{ \AA}$, $\beta=85^\circ$. In dem unteren Drittel der Fig. 1 ist das diesen Werten entsprechende reziproke Flächengitter gezeichnet. Im Interferenzschichtlinienfeld sieht man ferner die Schnittpunkte der beobachteten Interferenzen mit den Schichtlinien durch Parallele zur reziproken Faserachsenrichtung zusätzlich gekennzeichnet. Diese Linien wurden bis zur Achse $h00-h00$ durchprojiziert. Legt man nun in das Flächengitter Kreise mit den Abschnitten dieser Projektionen auf der h -Achse, so müssen bei zutreffender Indizierung die Kreise immer Gitterpunkte schneiden. Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, erlaubt das SPONSLER-DORE-SAUTERSche Gitter eine Indizierung aller beobachtbaren Interferenzen des Faserdiagramms der nativen Cellulose.

c) Die Indizierung des Faserdiagramms nach MEYER-MARK.

In der gleichen Weise wie eben geschildert, wurde, unter Zugrundelegung der von MARK und MEYER angegebenen monoklinen Zelle ($a=8.35 \text{ \AA}$, $c=7.9 \text{ \AA}$, $\beta=84^\circ$) das reziproke „Indizierungsflächengitter“ gezeichnet und in Fig. 1 oben an das reziproke Interferenzschichtlinienfeld gelegt. Wieder wurden die Interferenzprojektionen (nach oben) durchgezeichnet und rotierend in das Indizierungsflächengitter hineingetragen. Man kann also jetzt gut beurteilen, wie die MARK-MEYERSche Indizierung stimmt. Es ist aus der mit guter Genauigkeit gezeichneten Fig. 1 deutlich zu sehen, daß die MARK-MEYERSche Indizierung nicht so scharf die Gitterpunkte liefert wie die SPONSLER-DORESche, aber doch auch immer nahe Gitterpunkte aufzuweisen hat. Bedenkt man, daß die absoluten Konstantenbestimmungen wegen der Schwierigkeit der genauen Ablenkungswinkelbestimmungen bei den breiten Interferenzen (die meistens von verschiedenen Netzebenen stammen), um einige Prozent

streuen, so liegt hier anscheinend der merkwürdige Fall vor, daß zwei verschiedene Gitter ein Faserdiagramm zu deuten gestatten.

d) Die Beziehung zwischen dem Gitter von SPONSLER-DORE-SAUTER und dem von MARK und MEYER, dargestellt im reziproken Gitter.

Diese ergibt sich aus der verschiedenen Indizierung des Faserdiagrammäquators. SPONSLER und DORE haben, was später MEYER und MARK auch getan haben, die beiden inneren Äquatorreflexe A_1 und A_2 (die bekannten Doppellinien im Faserdiagramm) zwei aufeinander nahezu senkrechten Prismenflächen zugeordnet. Die zugehörigen Achsenrichtungen wurden von SPONSLER und DORE als c - und a -Achse gewählt, während MEYER und MARK die gleichen Richtungen als 101 und 101 bezeichneten. Dies bedeutet aber schon, daß MEYER und MARK, nach Transformation des Äquatorgitters auf gleiche Achsen, tatsächlich SPONSLER und DORES Grundgitter übernommen haben. MEYER und MARK erkannten richtig, daß die auf den Reflexen A_1 und A_2 , deren Ordnungen ja experimentell bestimmt werden müssen, direkt abgeleitete Grundelementarzelle zu klein ist, weil auf den Schichtlinien innere Reflexionen vorhanden sind, die in diesem Fall nicht indiziert werden können. Dies hatten aber auch SPONSLER und DORE dadurch deutlich zum Ausdruck gebracht, daß sie größere Elementarzellen angeben. Sie sahen die vierfache Zelle als sehr wahrscheinlich an. Wie die Rechnung ergab, enthielt die ursprüngliche Grundzelle zwei Glucoseresste, also ein Grundmolekül (Cellobioseresst), so daß die Kantenlängen a und c die Breite und Dicke des Cellulosemoleküls angeben. MEYER und MARK verdoppelten den primären SPONSLER-DORE-Elementarkörper.

Im reziproken Gitter sind diese Beziehungen besonders übersichtlich (Fig. 2). Sind die Reflexe A_1 und A_2 jeweils zweite Ordnungen, so ist die reziproke primäre Zelle geviertelt (die ursprüngliche Zelle also viermal so groß); wird die primäre reziproke Zelle durch einen weiteren Reflex zentriert und wählt man die Diagonalen zu Hauptgitterrichtungen, so ist die primäre Zelle halbiert, die ursprüngliche Zelle also doppelt so groß. Die Entscheidung, wie groß die wahre Zelle nun zu nehmen ist, hängt von der Zuordnung der übrigen Äquatorinterferenzen zu A_1 und A_2 ab. Aus verschiedenen gut gelungenen SCHIEBOLD - SAUTER - Goniometer - Äquatordiagrammen höher orientierter B -Cellulose schließe ich auf eine Halbierung der

reziproken Translation 001 des primären Gitters durch eine Interferenz (003) bzw. auf eine Halbierung der reziproken Gittertranslation $h0L$ nach MEYER und MARK.

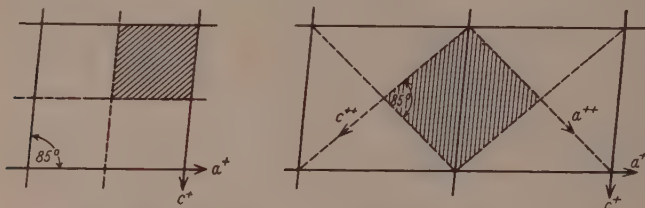


Fig. 2. Ableitung der Vierfachzelle von SPONSLER-DORE und SAUTER und der Doppelzelle (MEYER-MARK) aus dem nachkorrigierten SPONSLER-DORE-Grundgitter (1926) im reziproken Gitter. Links: Vierteilung durch Seitenhalbierung, rechts: Halbierung durch Flächenzentrierung und Koordinatenänderung (Konstanten des Grundgitters: $a = 5.4 \text{ \AA}$, $c = 5.9 \text{ \AA}$, $\beta = 85^\circ$)¹⁾.

II. Das Kristallgitter der Hydratcellulose.

In dem von ANDRESS²⁾ angegebenen Gitter der Hydratcellulose erscheint der Winkel der a - und c -Achse von 62° insofern als merkwürdig, als die Wahl anderer Koordinatenachsen, die rechtwinkliger zueinander stehen, also kristallographisch zweckmäßiger sind, als naheliegend anzunehmen ist. Die Gitterkonstanten der Hydratcellulose nach ANDRESS-MEYER-MARK sind: $a = 9.14 \text{ \AA}$, $c = 8.14 \text{ \AA}$, $\beta = 62^\circ$, $b = 10.3 \text{ \AA}$. Nach der Arbeit von SPONSLER und DORE³⁾ hat das Grundgitter der Hydratcellulose folgende Gitterkonstanten: $a = 4.55 \text{ \AA}$, $c = 7.61 \text{ \AA}$, $\beta = 83^\circ$, $b = 10.3 \text{ \AA}$. Berücksichtigt man, daß wie bei der nativen Cellulose dieses Grundgitter mit der Unsicherheit der Ordnungsbestimmung aus den innersten Äquatorinterferenzen behaftet ist, so liegt die Annahme nahe, daß z. B. durch Verdoppelung der Periode der a -Achse (9.06 \AA) etwaige Indizierungsschwierigkeiten des Faserdiagramms beseitigt werden können. Da bei SPONSLER und DORE der Achsenwinkel von a nach c 83° ist, erscheint diese Elementarzelle als die natürlichere, zumal sie den gleichen Inhalt wie

¹⁾ Zu fast dem gleichen Resultat sind GROSS und CLARK gekommen. Der kleinere c -Abschnitt im 4-fach-Gitter (7.64 \AA gegen 7.9 bei MEYER und MARK) ergibt sich aus der Auffassung, daß der breite Reflex A_4 eine Doppelinterferenz (0 0 3 und 2 0 2) ist. ²⁾ R. K. ANDRESS, Z. physik. Chem. 122 (1926) 26; (B) 4 (1929) 190. ³⁾ O. W. SPONSLER und W. H. DORE, J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 1940.

die ANDRESS-MEYER-MARKSche hat. Es war daher von besonderem Interesse, den Gittervergleich auch für den Fall der Hydratcellulose auszuführen.

a) Übertragung aller beobachtbaren Interferenzen des Faserdiagramms in das reziproke Interferenzschichtlinienfeld.

Wie im Beispiel der nativen Cellulose, wurde die Vermessung zweier Kegelfaserdiagramme (Vertikalkegeldiagramme und Horizontalkegeldiagramm auf 90° -Kegel) zugrunde gelegt. Die Aufnahmen waren mit gefilterter $Cu-K$ -Strahlung von vollständig mercerisierten Ramiepräparaten hergestellt worden. In Fig. 3 ist das Ergebnis der Eintragungen der $\sin-\vartheta$ -Werte ins reziproke Schichtliniengitter wiedergegeben. Es wurde auch hier Wert darauf gelegt, die Interferenzen entsprechend ihrer Linienbreite, Intensität und Linienstreuung im Diagramm einzutragen. Ebenfalls sind die Parallelen zur reziproken Faserachse durch die Schnittpunkte der Interferenzen mit den Schichtlinien gezogen, die bis auf die Flächengitter am oberen und unteren Ende des Schichtlinienfeldes durchgezogen sind.

b) Indizierung aller Faserdiagramminterferenzen nach dem Gitter von SPONSLER-DORE-SAUTER.

Zur Konstruktion des „Indizierungsflächengitters“ wurde das SPONSLER-DORESche Gitter mit doppelter a -Achse und dem auch bei nativer Cellulose vorhandenen Achsenwinkel von 85° verwendet. Dieses Gitter ist oberhalb des Schichtliniengitters angelegt. Die Interferenzenprojektionen aus dem Schichtlinienfeld sind vom Schnittpunkt mit der $00L$ -Achse an rotierend in das monokline Netz hinein gezeichnet. Wenn die Indizierung zutreffend ist, muß jeder dieser Kreisbogen mindestens einen Gitterpunkt genau schneiden. Aus Fig. 3 geht hervor, daß sämtliche Faserdiagramminterferenzen in ganz ausgezeichnete Weise mit den Gitterpunkten des Indizierungsgitters zum Schnitt kommen, die Indizierung also stimmt.

c) Die Indizierung der Faserdiagramminterferenzen nach ANDRESS-(MEYER-MARK).

Diese ist mit Hilfe des reziproken Gitters schon früher von mir beschrieben worden¹⁾. Das nach den monoklinen Gitterkonstanten $a = 9.14 \text{ \AA}$, $c = 8.14 \text{ \AA}$, $\beta = 62^\circ$ gezeichnete Indizierungs-

¹⁾ E. SAUTER, Z. Kristallogr. 84 (1933) 453.

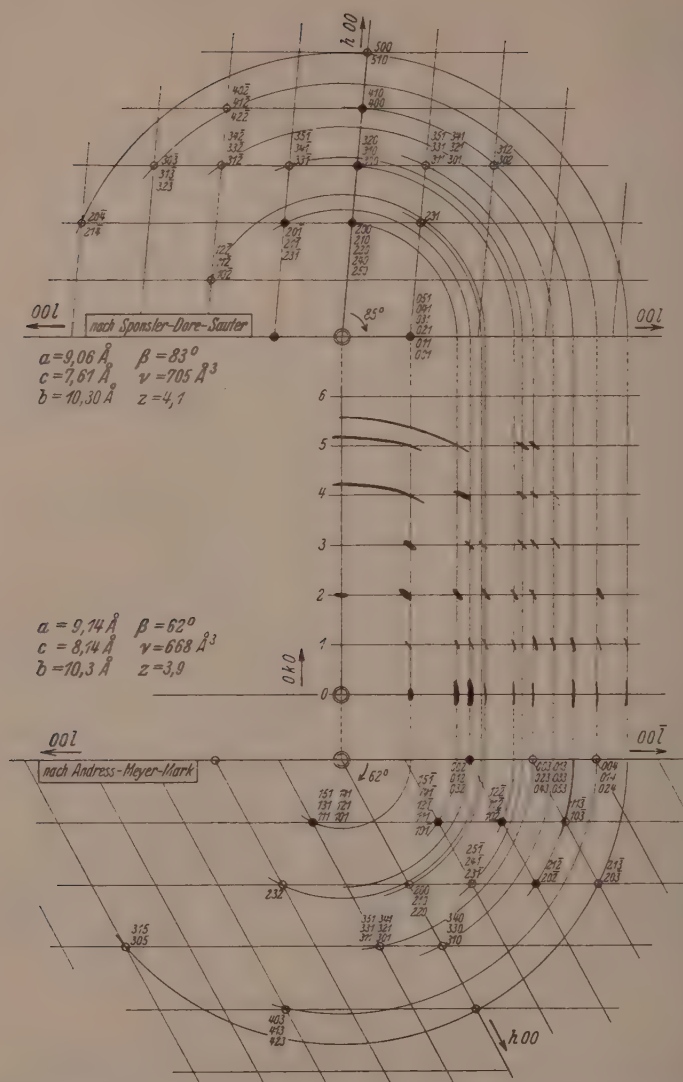


Fig. 3. Das reziproke Interferenzfeld für Hydratcellulose mit den Indizierungen nach ADDRESS und nach SPONSLEDER-SAUTER.

flächengitter ist in Fig. 3 unten an das Schichtlinienfeld angesetzt. Die Schnittpunkte der Interferenzprojektionen aus dem Schichtlinienfeld mit der $00L$ -Richtung sind in bekannter Weise rotierend in das Flächengitter hineingetragen. Auch in diesem Fall müssen wir feststellen, daß sämtliche Interferenzlinien recht genau auf Gitterpunkte im Indizierungsflächengitter treffen. Es liegt also wieder der Fall vor, daß anscheinend zwei verschiedene Gitter das Faserdiagramm indizieren lassen.

d) Die Beziehung zwischen dem SPONSLER-DORESchen Hydratcellulosegitter und dem ANDRESS-MEYER-MARKSchen.

Die Ableitung des letzteren aus dem vorhergehenden gelingt in analoger Weise wie es bei der nativen Cellulose geschildert wurde. Zur Veranschaulichung diene wieder die Darstellung im reziproken

Gitter (Fig. 4). Im SPONSLER-DORE-Grundgitter ($a = 4.53 \text{ \AA}$, $c = 7.61 \text{ \AA}$, $\beta = 85^\circ$) wird eine Flächenzentrierung eingeführt und unter Verwendung der Flächendiagonalen als Hauptgitterrichtungen entsteht eine halb so große reziproke Elementarzelle (doppelt so großer Elementarkörper), die alle Konstanten von ANDRESS, MEYER und MARK enthält. Dies läßt sich auch dadurch sehr anschaulich demonstrieren, daß beim Übereinanderlegen der beiden Indizierungsflächengitter (z. B. auf durchsichtiges Papier aufgezeichnet) bestimmte Interferenzen nach dem

SPONSLER-DORE-Grundgitter in beiden Gittern zur Deckung kommen, wenn Richtung 101 nach MEYER und MARK auf Richtung $h00$ kommt und Richtung 101 auf Richtung $00L$.

Gerade bei der Übereinanderlegung der Indizierungsgitter läßt sich aber auch erkennen, daß die beiden Interferenzengitter nicht identisch sind, sonst müßten alle Interferenzen zur Deckung miteinander kommen. Eine der beiden Indizierungen muß daher falsch sein, obwohl die Eigenart der Translationsbeziehungen der Gitter untereinander in jedem Fall die vollständige Indizierung des

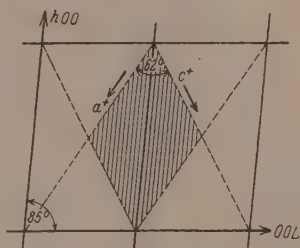


Fig. 4. Ableitung der Doppelzelle (von ANDRESS, MEYER und MARK) der Hydratcellulose aus zwei SPONSLER-DORE-Grundzellen (1928) durch Flächenzentrierung im reziproken Gitter und Wahl der Flächendiagonalen als Hauptgitterrichtungen.

Faserdiagramms ermöglicht. Der Nachweis, welche Indizierung zutreffend ist, könnte röntgenographisch durch die Goniometrierung einkristallartig orientierter Präparate (Äquator und Schichtlinien) erbracht werden, wenn diese noch wesentlich ausgeprägtere höhere Orientierung aufwiesen, als bisher bekannt geworden ist. Bei Hydratcellulose ist die Herstellung solcher Präparate offensichtlich viel schwieriger als bei nativer Cellulose.

Von den beiden obengenannten reziproken Gittern der Hydratcellulose erscheint das ANDRESSSche, wie ausgeführt, als kristallographisch unnatürlich, so daß es wohl die unrichtige Indizierung darstellt, während das SPONSLER-DORESche Gitter mit doppelter a -Achse, wegen seiner engen Beziehungen zum Gitter der nativen Cellulose, als die zutreffende Gitterbeschreibung anzusehen ist.

III. Die Gitterbeziehung zwischen Hydratcellulose (mercerisierter Cellulose) und nativer Cellulose.

Die SPONSLER-DORE-Grundzellen von nativer und Hydratcellulose, aus denen die genaueren Elementarkörper mit der kristallographischen Charakterisierung der Symmetrieverhältnisse sich als rationale Vielfache ableiten, enthalten gerade ein Grundmolekül

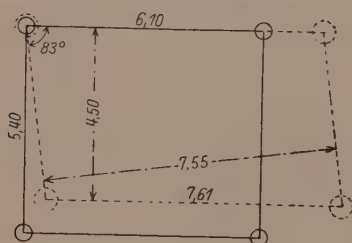


Fig. 5. Vergleich der Grundgitter von nativer und mercerisierter Cellulose nach SPONSLER DORE (1928).

(Cellobioserest). SPONSLER und DORES Vergleich dieser Grundzellen (1928) ist daher als die erste genauere Angabe über die Gitteränderung bei der Mercerisierung anzusehen (Fig. 5), die auch heute noch im Prinzip richtig ist.

Danach weitet sich die Grundfläche des Grundmoleküls bzw. Cellulosemoleküls von 33 \AA^2 auf 34 \AA^2 auf, wobei die Elementarzelle in beiden Richtungen a und c , Veränderungen erleidet. SPONSLER und DORE brachten diese Änderungen nicht nur mit einer Vergrößerung der Abstände der Celluloseketten voneinander in Verbindung, sondern auch mit einer Änderung in der Eigenstruktur des Cellulosemoleküls, auf die sie aus Intensitätsverschiebungen in den diatropen Reflexionen (der Faserendfläche) schlossen.

MEYER und MARK haben den Übergang vom Gitter der nativen in das der Hydratcellulose in der nachfolgenden Weise zu erklären versucht¹⁾ (Fig. 6).

Nach dieser Erklärung soll die übersichtliche Anordnung der Celluloseketten, wie sie die Darstellung der nativen Cellulose enthält, durch eine ziemlich starke Verdrehung der Celluloseketten gegeneinander in die Hydratgitteranordnung übergehen. In Anbetracht der obengenannten Bedenken gegen die ANDRESS-, MEYER- und MARKSche Zelle liegt es nahe, die vorstehende, schwerverständliche Verlagerung der Celluloseketten im Elementarkörper der Hydratcellulose als gekünstelte Ableitung aus der ungeeigneten Basiszelle anzusehen, der gegenüber die zuerst gegebene Polymorphieerklärung

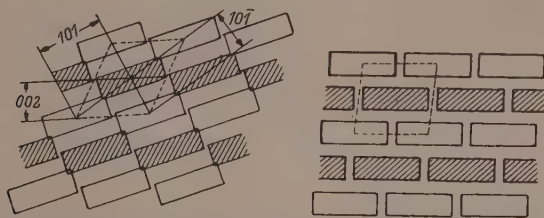


Fig. 6. Schematische Darstellung der Veränderung des Gitters bei der Mercerisierung nach MEYER und MARK (1930). (Der Elementarkörper ist auf die a, c -Ebene projiziert gedacht.)

von SPONSLER und DORE als einfacher und unmittelbar verständlicher anzusehen ist: Nach der Quellung der nativen Cellulose in der Lauge, die eine starke Gitteraufweitung des gesamten Gitterverbandes verursacht, kehren die Cellulosemoleküle nicht mehr in die ursprüngliche, dichte Kettenpackung zurück, sondern verharren in einer weniger dichten Packung, wobei die Elementarzelle in einer Richtung geschrumpft ist und in der anderen eine stärkere Ausdehnung erlitten hat.

Im Zusammenhang mit den bei den Diagrammindizierungen gegebenen Beziehungen zwischen den verschiedenen Gittern erscheint bei dem Übergang der nativen Cellulose in Hydratcellulose die Frage von besonderer Bedeutung, in welcher Richtung, bezogen auf das Gitter der nativen Cellulose oder der

¹⁾ K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe. Leipzig 1930. S. 137.

Hydratcellulose, die geringste bzw. die stärkste Gitteränderung auftritt. Hierbei ist folgender Punkt noch zu beachten: Beim Vergleich der beiden Gitter untereinander sollten solche kristallographischen Richtungen miteinander verglichen werden, die in bezug auf die Lage der Celluloseketten im Elementarkörper vergleichbar sind. Dies ist im Vergleich von SPONSLER und DORE wahrscheinlich nicht der Fall. Es fragt sich, ob hier nicht erst weitere, neue Intensitätsmessungen und Untersuchungen abgewartet werden müssen. Da die vorliegende Arbeit auf die Gitterbestimmungen und Vergleiche beschränkt bleibt, soll durch den Vergleich der Gitteränderungen in den verschiedenen Gitterrichtungen das einfachste Verhältnis aufgesucht werden. Es liegt nahe anzunehmen, daß einem besonders auffallenden Verhältnis die Bedeutung beigelegt werden kann, daß in diesem Fall bezüglich der Lagerung der Cellulosemoleküle übereinstimmende Gitterrichtungen gefunden worden sind. Dies wäre dann durch eingehendere Intensitätsuntersuchungen nachzuprüfen.

Für die folgende Betrachtung wird das Hydratcellulosegitter von ANDRESS als ungeeignet ausgeschieden und statt dessen das oben gebrachte SPONSLER-DORE-Gitter mit $a=9.06 \text{ \AA}$, $c=7.6 \text{ \AA}$, $\beta=85^\circ$ als das Richtige eingesetzt. Der Gittervergleich wird mit dem Doppelgrundgitter der nativen Cellulose von SPONSLER-DORE modifiziert nach MEYER und MARK und dem Vierfachgrundgitter nach SPONSLER, DORE und SAUTER durchgeführt. Der Vergleich zwischen dem letzteren mit dem genannten Hydratcellulosegitter würde unter Beibehaltung der gewählten Achsen nichts Neues bringen, weil er auf den SPONSLER-DORE-Vergleich der Grundgitter führt. Es müssen also, wenn man die Achsen des einen Gitters beibehält, andere Gitterrichtungen als die Achsenrichtungen im anderen Gitter zum Vergleich herangezogen werden, am einfachsten z. B. die Flächen-diagonalen 101 , $10\bar{1}$. Weiterhin ist es zweckmäßig, die zu vergleichenden Gitterabschnitte so zu wählen, daß sie die gleiche Anzahl Cellulosemoleküle enthalten, also z. B. halbe reziproke Abschnitte im Vierfachgrundgitter mit den Abschnitten des Hydratcellulosegitters (das selber ein doppeltes Grundgitter ist). Aus diesem Grunde ist z. B. der Vergleich des doppelten SPONSLER-DORE-Grundgitters der nativen Cellulose (Modifikation von MEYER und MARK) mit dem Hydratcellulosegitter unmittelbar möglich. Damit ist aber der Vergleich zum Vierfachgitter dann sozusagen direkt

gekoppelt, d. h. beim Übergang vom Zweifachgitter zum Vierfachgitter ändert sich bezüglich der Kettenabstände nichts, weil jedes Molekül ja in beiden Gittern dieselbe Grundfläche hat. Dagegen kann in Richtung der Faserachse die Lagerung unterschiedlich sein, d. h. statt paralleler Stellung kann digonale Schraubenstellung oder Gleitspiegelstellung der Ketten vorhanden sein. In Fig. 7 ist der einfachste und meines Erachtens aufschlußreichste Vergleich zwischen den Gittern der nativen und Hydratcellulose wiedergegeben. Es ergibt sich, wenn die Richtung $00L$ des reziproken Gitters der Hydratcellulose (SPONSLER, DORE und SAUTER) mit der Richtung $00L$ des SPONSLER-DORE-Doppelgrundgitters der nativen Cellulose (Modifikation nach MEYER und MARK) zusammengelegt wird und die spitzen Achsenwinkel und die Richtungen $h00$ miteinander zur Deckung gelangen. Die beiden C -Achsenperioden sind 7.61 \AA und 7.9 \AA , die Achsenwinkel 85° und die a -Achsenperioden 9.06 \AA und 8.35 \AA .

Die Gitteränderung in den zwei Moleküle enthaltenden Elementarkörpern ist also verhältnismäßig gering in Richtung der C -Achse der Hydratcellulose (Schrumpfung um 0.29 \AA) und liegt hauptsächlich in Richtung der A -Achse (Ausdehnung um 0.71 \AA ; Flächenzunahme von 65.6 \AA^2 um 3.1 \AA^2 auf 68.7 \AA^2).

Es liegt die Vermutung nahe, in der Richtung der geringsten Gitteränderung die stärkste Kohäsion im Cellulosegitter zu vermuten, umgekehrt in der entgegengesetzten die geringste. Die stärkste Kohäsion werden naturgemäß die Ebenen der Glucosereste aufeinander ausüben, wenn sie wie parallele Platten zueinander liegen, also am meisten Kontaktfläche miteinander haben. Die geringste Anziehung zwischen zwei Glucoseresten besteht, wenn sie mit den Kanten zusammenliegen. Es ist daher anzunehmen, daß im Gitter der Hydratcellulose die Ebenen der Glucoseringe nahezu senkrecht zur c -Achse und parallel zur a -Achse liegen. Diese Lage stimmt mit der von SPONSLER und DORE in ihrem Grundgitter gewählten Diagonalstellung des Glucoseringes überein, und mit der in der MEYER-MARK-schen Modifizierung der Elementarzelle vorhandenen Parallelstellung

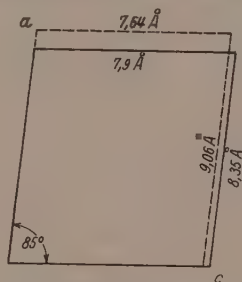


Fig. 7. Gitteränderung der nativen Cellulose zur Hydratcellulose in der Doppelzelle.

der Ebene des Glucoseringes zur a -Achse. Die Gitteränderung beim Übergang der nativen in die Hydratcellulose stellt sich schematisch in den jeweils zwei Grundmoleküle enthaltenden Elementarzellen, wie in der folgenden Fig. 8 gezeichnet, dar, wobei über die Stellung der beiden Grundmoleküle zueinander in der Zelle keine spezielle Aussage gemacht wird.

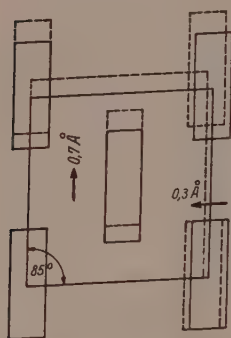


Fig. 8¹⁾. Die Cellulosekettenverschiebung beim Übergang der nativen in die Hydratcellulose. Darstellung in der doppelten Grundzelle.

Die Verhältnisse in der Vierfachzelle sind den vorstehend gezeichneten durchaus analog. In diesem Fall bilden die zwei Grundmoleküle der Doppelzelle eine translatorische Einheit, die in Richtung der a -Achse des Gitters (Fig. 1, SPONSLER, DORE und SAUTER) in $a/2$ in Gleitspiegelstellung wiederkehrt, oder auch parallel verschoben und um $b/2$ entlang der Faserachse gehoben ist. Diese Verhältnisse bedürfen noch weiterer Klärung. Es sei in diesem Zusammenhang auf die analogen Verhältnisse beim Kautschukgitter hingewiesen, die sich auch in einer auffälligen Charakterähnlichkeit des Faserdiagramms der nativen Cellulose zum Faserdiagramm des gedehnten Kautschuks äußern.

Die vorstehende Arbeit ist, bis auf die Diskussion der neueren Arbeiten, im Juli 1937 im Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt worden. Herrn Prof. Dr. H. STAUDINGER danke ich auch an dieser Stelle nochmals herzlich für die mir stets erwiesene großzügige Förderung und Beratung.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Aus Versehen ist das mittlere Cellulosemolekül nicht ganz richtig verschoben gezeichnet.

Das System Cellulose—Natriumhydroxyd—Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur.

Von

Hirosi Sobue, Heinz Kiessig und Kurt Hess.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung HESS, Berlin-Dahlem.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 5. 1939.)

Bei der systematischen Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Wirkung von NaOH -Lösungen auf natürliche Cellulosefasern wurde die Bildung von zwei neuen Natroncellulosen beobachtet, die beide bei Temperaturen unter 0° entstehen und von denen die eine, *Na-Cell V* genannt, in naher Beziehung zu *Na-Cell II* steht, und die andere, *Na-Cell Q* genannt, in einem bisher unbekannten Gebiet starker Quellung (etwa 7 bis 8% NaOH , -5° bis $+1^\circ$) auftritt. Für *Na-Cell V* wurde eine rhombische Elementarzelle ermittelt und die Indizierung des Röntgendiagramms durchgeführt. Die neuen Feststellungen werden im Zusammenhang mit den früheren Ergebnissen in einem übersichtlichen Diagramm über die Bildungsbereiche der verschiedenen Natroncellulosen in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration dargestellt. Durch eine Betrachtung der Volumbeanspruchung unter Heranziehung der sicher ermittelten Elementarkörper werden in Ergänzung früherer qualitativer Angaben die Zusammensetzungen der verschiedenen Natroncellulosen exakter bestimmbar.

1. Einleitung.

Nach früheren Feststellungen¹⁾ bilden sich im System Cellulose— NaOH — H_2O in Abhängigkeit von der Konzentration die Natroncellulosen: *Na-Cell I*, *Na-Cell II*, *Na-Cell III* und *Na-Cell IV*. Trotz der großen technischen Bedeutung dieses Systems ist die Abhängigkeit der Bildung dieser Verbindungen von der Temperatur bisher noch nicht systematisch untersucht worden. Nur hinsichtlich

¹⁾ K. HESS und C. TROGUS, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 381; K. HESS und C. TROGUS, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband (1931). C. TROGUS und K. HESS, Cellulosechem. **13** (1932) 81, 84; **15** (1934) 1. C. TROGUS, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 139. K. HESS und C. TROGUS, Z. Elektrochem. **42** (1936) 696, 704, 710. K. HESS und J. GUNDERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 527. Vgl. ferner die präparativ-analytischen Arbeiten: O. SCHWARZKOPF, Cellulosechem. **12** (1931) 33; O. SCHWARZKOPF, Z. Elektrochem. **38** (1932) 353; K. HESS, C. TROGUS und O. SCHWARZKOPF, Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 187. — Vgl. auch: W. SCHRAMEK, Kolloid-Beih. **40** (1934) 88; W. SCHRAMEK und H. GÖRG, Kolloid-Beih. **42** (1935) 302; W. SCHRAMEK und F. KÜTTNER, Kolloid-Beih. **42** (1935) 331. W. SCHRAMEK und O. SUCCOLOWSKY, Kolloid-Z. **80** (1937) 129.

der Bildung von Na-Cell II wurde beobachtet, daß wahrscheinlich infolge Vereinheitlichung des Reaktionsproduktes eine wesentliche Verschärfung der Interferenzen stattfindet, wenn die Einwirkung der Lauge auf Cellulose bei etwa 100° erfolgt, statt wie in allen anderen Fällen bei Raumtemperatur (18° bis 20°). Die systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit erschien um so erwünschter, als sich bei zahlreichen anderen Cellulosesystemen¹⁾ ein sehr großer Temperatureinfluß in bezug auf die Bildung von Doppelverbindungen bzw. auf die Entstehung von polymorphen Modifikationen herausgestellt hatte. Es war zu erwarten, daß die Untersuchung des Temperatureinflusses bei der Bildung der Alkalicellulosen weitere Anhaltspunkte für die Beziehung der verschiedenen Alkalicellulosen zueinander und für ihre Zuordnung zu natürlicher bzw. zu Hydrat-cellulose bringen würde.

2. Versuchsführung.

Herstellung der Präparate. Als Ausgangsfaser wurde natürliche Ramie benutzt, die mindestens 4 Stunden in Lauge entsprechender Konzentration und Temperatur (Schliffflasche, Flottenverhältnis mindestens 1 : 100) eingelegt waren. Nach der Umsetzung wurden möglichst dünne Faserbündel mit der Pinzette in das KEESOM-Röhrchen eingeführt (in der Regel mit anhaftender Lauge), das an beiden Enden verschlossen wurde. Die Fasern wurden nicht in gespanntem Zustand umgesetzt, da dabei nach hiesigen Erfahrungen leicht Störungen²⁾ in der Einstellung der Endzustände auftreten. Auch dürfen die Fasern nicht vor der Umsetzung in das KEESOM-Röhrchen eingesetzt werden, denn einerseits behindert die Wandung des Röhrchens die freie Quellung der Faser, die für eine vollständige Umsetzung unerläßlich ist, und andererseits treten bei dieser Anordnung leicht Störungen durch Behinderung des Zutritts von Natronlauge auf.

¹⁾ K. HESS, C. TROGUS, W. OSSWALD und K. DZIENGEL, Z. physik. Chem. (B) 7 (1930) 1. C. TROGUS, T. TOMONARI und K. HESS, Z. physik. Chem. (B) 16 (1932) 351. M. WADANO, K. HESS und C. TROGUS, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 159, 183. K. HESS und J. GUNDERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 1788. ²⁾ Die zuerst von G. v. SUSICH und H. WOLF (Z. physik. Chem. (B) 8 (1930) 221) befolgte Arbeitsweise, die Fasern im gespannten Zustand mit Lauge während der Röntgenaufnahme zu berieseln, die auch später von W. SCHRAMKE befolgt wurde (Z. physik. Chem. (B) 20 (1933) 211; Kolloid-Beih. 40 (1934) 117), halten wir nicht für zweckmäßig, da hierbei die Gefahr unvollständiger Umsetzung gegeben ist.

Die Darstellung der Alkalicellulosen in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgte im wesentlichen nur durch Aufbau (Eintragen der Ramie in Natronlauge entsprechender Konzentration). Abbauprobversuche (Eintragen der gebildeten Natroncellulosen in Laugen niedrigerer Konzentration¹⁾) wurden nur gelegentlich durchgeführt. Bei der Darstellung der Temperaturabhängigkeit in dem Diagramm der Fig. 2 handelt es sich nur um Aufbauversuche bei Verwendung ausschließlich natürlicher Ramie²⁾.

Aufnahmebedingungen. Zunächst wurden die Röntgenaufnahmen bei der Herstellungstemperatur der Präparate durchgeführt. Es hat sich aber gezeigt, daß diese Maßnahme im allgemeinen nicht

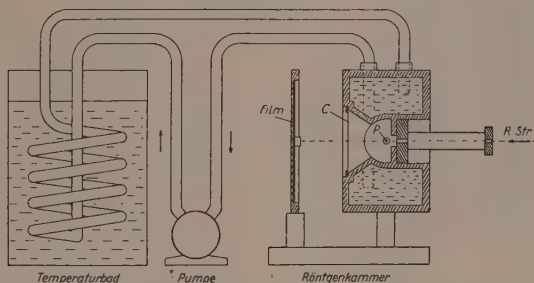


Fig. 1. Vorrichtung zur Röntgenaufnahme bei Temperaturen zwischen etwa -5° und $+60^{\circ}$ C; *R. Str.* = Röntgenstrahl, *P* = Präparat, das im Keesom-Röhrchen seitlich eingeführt ist, *C* = $\sim 5 \mu$ dicke Cellitfolie. Temperaturbad, Rohrleitungen und Röntgenkammer sind gut gegen Wärme isoliert.

erforderlich ist, da bei dem vorliegenden System³⁾ die umgesetzte Faser nach der Reaktion verhältnismäßig temperaturunempfindlich ist. Wir konnten daher in der Mehrzahl der Fälle die bei höheren oder niederen Temperaturen hergestellten Reaktionsprodukte in der üblichen Kamera bei Raumtemperatur aufnehmen. Wir haben aber von Fall zu Fall durch Aufnahmen auch bei Herstellungstemperatur geprüft, wie weit dieses Vorgehen berechtigt ist. Zur Durchführung der Aufnahmen bei Temperaturen oberhalb bzw. unterhalb Raum-

¹⁾ K. HESS und C. TROGUS, Z. physik. Chem. (B) 11 (1930) 390f., sowie spätere Mitteilungen. ²⁾ Über Abbauprobversuche bei verschiedenen Temperaturen sowie über Aufbau- und Abbauprobversuche bei Verwendung mercerisierter Fasern (Hydratcellulosen) wird gelegentlich später berichtet werden. ³⁾ Dies trifft für Cellulose nicht immer zu, vgl. z. B. das Verhalten der NH_3 -Cellulose (K. HESS und J. GUNDERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 1788.

temperatur bewährte sich die schematisch in Fig. 1 wiedergegebene Anordnung, bei der die Aufnahmebedingungen sonst wie üblich waren ($Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

3. Versuchsergebnisse.

In Fig. 2 sind schematisch die Bildungsgebiete für die verschiedenen Alkalicellulosen in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration wiedergegeben. Das unterhalb Raumtemperatur zwischen 25 und 45 Gew.-% $NaOH$ durch die gestrichelte Linie abgegrenzte Gebiet entspricht der Abscheidung verschiedener Hydrate von $NaOH$ ¹⁾ und ist von uns nicht näher untersucht worden.

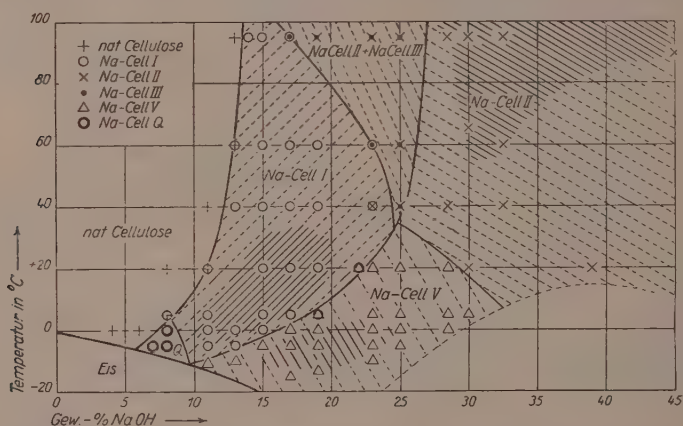


Fig. 2. Bildungsbereiche der verschiedenen Natroncellulosen in Abhängigkeit von $NaOH$ -Konzentration und Temperatur. Die ausgezogene Schraffierung kennzeichnet die Gebiete, in denen die betreffende Natroncellulose optimal gebildet wird.

Die Reaktionsprodukte Na -Cell I, Na -Cell II und Na -Cell III sind aus den früheren Untersuchungen bekannt. Außerdem wird im Gebiet zwischen 12 und 25 Gew.-% $NaOH$ und $+5^{\circ}$ bis -10° eine neue Natroncellulose beobachtet, die ebenfalls ein charakteristisches gut ausgebildetes Röntgendiagramm (vgl. unten) liefert, und die Na -Cell V²⁾ genannt sei. Fernerhin ist ein kleines Gebiet von beson-

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. I. S. 674. (5. Aufl. 1923). ²⁾ Da die von W. SCHRAHEK als Na -Cell V bezeichnete Verbindung mit Na -Cell III identisch ist (K. HESS und C. TROGUS, Z. Elektrochem. **42** (1936) 696, Anm. 7), so wird „V“ wieder verfügbar.

derem Interesse, das bei etwa 7 bis 8 % NaOH und -5° bis $+1^\circ$ liegt, und das sich dadurch auszeichnet, daß die Faser bei völliger Veränderung des Röntgenbildes außerordentlich stark quillt und glasig durchsichtig wird. Die dem neuen Diagramm zugrunde liegende Verbindung nennen wir *Na-Cell Q* (Quellung).

Die Existenzgebiete der verschiedenen Alkalicellulosen grenzen sich verschieden deutlich ab. Recht scharf ist das Bildungsgebiet der *Na-Cell I* gegen das Existenzgebiet der natürlichen Cellulose abgegrenzt. Dabei ist bemerkenswert, daß sich die Bildung von *Na-Cell I* mit tieferer Temperatur in Richtung kleinerer Alkalikonzentrationen verschiebt, indem bei $+5^\circ$ schon bei 8 Gew.-% NaOH eine Andeutung von *Na-Cell I* im Röntgendiagramm zu erkennen ist, während bei 100° noch bei 13 Gew.-% NaOH nur natürliche Cellulose beobachtet wird. Scharf ergibt sich weiterhin die Grenze zwischen *Na-Cell I* und *Na-Cell V*, während eine Abgrenzung des Bildungsgebietes der *Na-Cell V* gegen das der *Na-Cell II* nur sehr schwer durchzuführen ist. Hier beobachtet man scharfe und eindeutige Röntgendiagramme in verhältnismäßig engen Bereichen (optimales Bildungsgebiet von *Na-Cell V* zwischen 17 und 25 Gew.-% NaOH bei 0° bis -15° , optimales Bildungsgebiet für *Na-Cell II* zwischen 28 und 45 Gew.-% NaOH bei 70° bis 100°). Zwischen den beiden optimalen Bildungsgebieten beobachtet man weniger deutlich zu bestimmende Röntgendiagramme, die zwischen 20° und 60° den früher als Pseudo-*Na-Cell II* beschriebenen Röntgendiagrammen entsprechen, und die in Richtung auf das optimale Gebiet für *Na-Cell V* Interferenzpunkte dieses Diagramms enthalten. In dem Gebiet zwischen *Na-Cell I* und *Na-Cell II* liegt ein Gebiet, dessen Breite sich mit fallender Temperatur verjüngt, in dem im Röntgenbild neben *Na-Cell II* auch die Interferenzen von *Na-Cell III* auftreten.

Das Bildungsgebiet der Alkalicellulose, für die der starke Quellungszustand charakteristisch ist, ist nur sehr eng umgrenzt. Es hebt



Fig. 3. Ramiefaser gequollen in 8% iger Natronlauge bei -5° (rechts) im Vergleich mit der Ausgangsfaser (links).

sich aber um so deutlicher aus seiner Umgebung heraus, als ihm neben dem starken Quellungszustand ein Röntgendiagramm eigen ist, das mit dem von *Na-Cell I* und *Na-Cell V* nicht verwechselt werden kann. In Fig. 3 ist eine Ramiefaser, die mit 8%iger Natronlauge bei -5° behandelt wurde, vergleichsweise mit der ungequollenen

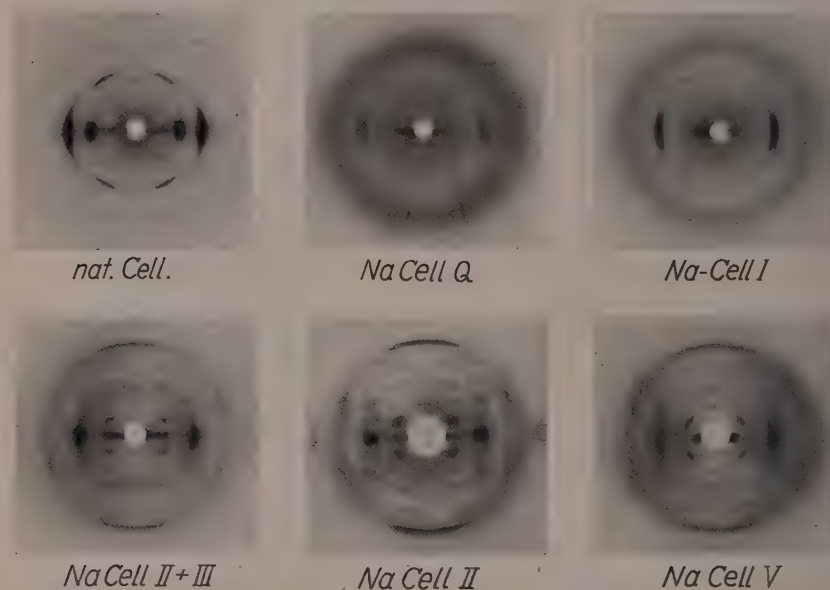


Fig. 4. Röntgenfaserdiagramme der Natroncellulosen entsprechend der im Schema der Fig. 2 angegebenen Bildungsgebiete¹⁾. Die verkleinert wiedergegebenen Aufnahmen entsprechen einem Filmabstand von etwa 23 mm.

Ausgangsfaser wiedergegeben²⁾. Der Quellgrad, bestimmt durch die Verbreiterung der Faser, beträgt nahezu 1000%. Dieses Gebiet starker Quellung erstreckt sich oberhalb etwa 6 Gew.-% bis unterhalb etwa 8.5% *NaOH* bei Temperaturen um 0° und tiefer mit einem Optimum bei etwa 7.5% *NaOH* und etwa -5° .

In Fig. 4 sind übersichtlich die den verschiedenen charakteristischen Bildungsgebieten entsprechenden Röntgendiagramme zusammengestellt.

¹⁾ Ein reines Diagramm von *Na-Cell III* ist in Z. Elektrochem. **42** (1936) 699, Fig. 1, wiedergegeben. ²⁾ Wir danken Herrn Dr. W. WERGİN für die Herstellung dieser Mikroaufnahme.

Wenn sich auch durch weitere Aufnahmen namentlich in den Grenzgebieten der verschiedenen Bereiche die Lagen der Grenzen noch etwas genauer bestimmen lassen dürften, so glauben wir doch, daß die in Fig. 2 angegebenen Grenzen die Verhältnisse in erster Näherung richtig wiedergeben.

Das Röntgendiagramm der *Na*-Cell V.

In Fig. 5 ist das Röntgenfaserdiagramm der *Na*-Cell V wiedergegeben (Alkalikonzentration 17 Gew.-% *NaOH*, Bildungstemperatur -5° , Aufnahmetemperatur 20°). Die Vermessungsergebnisse

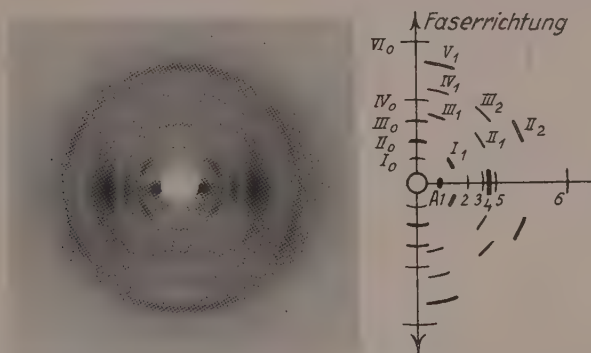


Fig. 5. Röntgenfaserdiagramm der *Na*-Cell V und schematische Darstellung der Interferenzen; Filmabstand 30 mm.

des Röntgendiagramms sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Danach ergibt sich für dieses Diagramm eine Faserperiode von 15.3 \AA . Wir haben aus den gemessenen Interferenzpunkten eine rhombische Zelle mit den Achsenwerten $a = 9.92 \text{ \AA}$, $b = 26.1 \text{ \AA}$ und Faserachse $c = 15.3 \text{ \AA}$ berechnet. In Tabelle 1 sind die mit dieser Gitterzelle ermittelten Werte von $4 \sin^2 \vartheta / \lambda^2$ den gemessenen Werten gegenübergestellt, woraus sich eine gute Übereinstimmung ergibt. In Fig. 6 ist das durch Rotationsprojektion des reziproken Gitters gewonnene Indicesfeld dargestellt, das ebenfalls eine gute Übereinstimmung der gewählten Indizierung mit den beobachteten Interferenzen erkennen läßt.

Das Diagramm der *Na*-Cell V zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Röntgendiagramm der *Na*-Cell II. Für *Na*-Cell II hatte

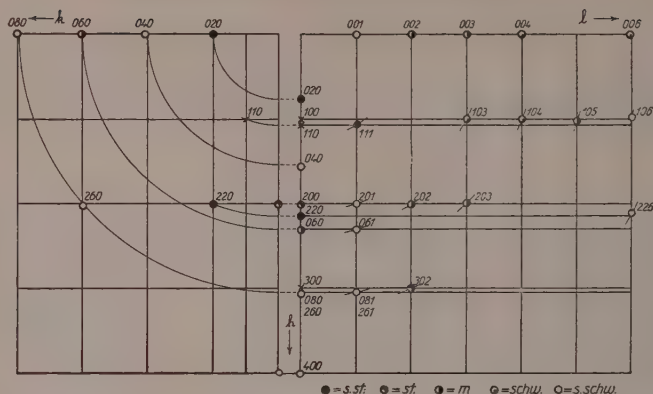


Fig. 6. Rotationsprojektion eines reziproken Gitterquadranten für Na-Cell V (Indicesfeld).

Tabelle 1. Vermessung des Faserdiagramms von Na-Cell V. Die Berechnung und Indizierung der Röntgeninterferenzen wurde mit der rhombischen Zelle $a = 9.92 \text{ \AA}$, $b = 26.1 \text{ \AA}$ und Faserachse $c = 15.3 \text{ \AA}$ durchgeführt.

Reflex	Intensität	d in \AA	$\sin \vartheta$	$4 \sin^2 \vartheta / \lambda^2$		Indizierung rhombisch
				gem.	ger.	
A_1	s.st.	13.05	0.0590	0.00587	0.00588	(0 2 0)
A_2	s.schw.	6.27	0.1230	0.0255	0.0235	(0 4 0)
A_3	st.	4.97	0.1551	0.0407	0.0407	(2 0 0)
A_4	s.st.	4.64	0.1660	0.0465	0.0466	(2 2 0)
A_5	m.	4.31	0.1788	0.0539	0.0529	(0 6 0)
A_6	s.schw.	3.24	0.2370	0.0948	0.0941	(0 8 0)
A_7	s.schw.	2.49	0.3096	0.1625	0.1630	(2 6 0)
I_0	s.schw.	15.3	0.0503	0.00428	0.00427	(4 0 0)
I_1	s.st.	7.97	0.0965	0.01578	0.01590	(1 1 1)
I_2	s.schw.	4.75	0.1622	0.0444	0.0449	(2 0 1)
I_3	s.schw.	4.17	0.1845	0.0575	0.0580	(0 6 1)
I_4	s.schw.	3.21	0.2396	0.0970	0.0987	(2 6 1)
II_0	m.	7.65	0.1006	0.0171	0.0171	(0 0 2)
II_1	m.	4.17	0.1845	0.0575	0.0578	(2 0 2)
II_2	st.	3.04	0.2530	0.1081	0.1085	(3 0 2)
III_0	m.	5.11	0.1507	0.0385	0.0384	(0 0 3)
III_1	schw.	4.57	0.1684	0.0479	0.0489	(1 0 3)
III_2	m.	3.57	0.2160	0.0789	0.0791	(2 0 3)
IV_0	schw.	3.84	0.2005	0.0680	0.0683	(0 0 4)
IV_1	schw.	3.59	0.2148	0.0780	0.0784	(1 0 4)
V_1	m.	2.92	0.2638	0.1175	0.1170	(1 0 5)
VI_0	schw.	2.57	0.2995	0.1520	0.1538	(0 0 6)
VI_1	s.schw.	2.48	0.3100	0.1620	0.1639	(1 0 6)
VI_2	s.schw.	2.25	0.3420	0.1970	0.2003	(2 2 6)

sich eine ortho-hexagonale Zelle mit den Werten $a = 9.90 \text{ \AA}$, $b = 17.30 \text{ \AA}$ und Faserachse $c = 15.20 \text{ \AA}$ ergeben¹⁾. Bei einer Zusammensetzung von $1 \text{ NaOH/C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ und einer Dichte von 1.55 errechneten sich zwölf $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{NaOH}]$ -Gruppen in dieser Zelle. Dementsprechend ist die Anordnung der C_6 -Gruppen von *Na-Cell II* gemäß Fig. 7 anzunehmen. Das Gitter kann auch mit der hexagonalen Zelle $a = 10.0 \text{ \AA}$, $c = 15.20 \text{ \AA}$ beschrieben werden.

In der entsprechenden Darstellung ergibt sich für *Na-Cell V* die Anordnung der C_6 -Gruppen gemäß Fig. 8, aus der auch hervorgeht,

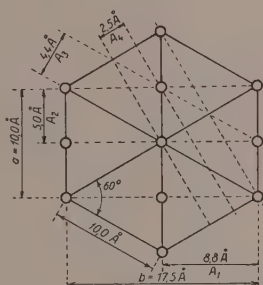


Fig. 7.

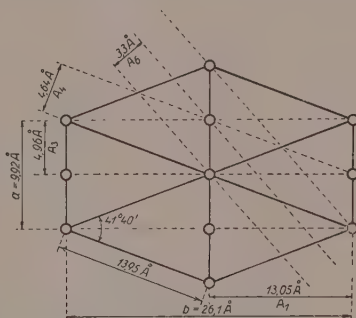


Fig. 8.

Fig. 7. Basis der Gitterzelle von *Na-Cell II* mit den ortho-hexagonalen Achsen $a = 10.0 \text{ \AA}$ und $b = 17.5 \text{ \AA}$; A_1 , A_2 , A_3 und A_4 —Netzebenenabstände der Äquatorreflexe. Die Lage der Achsen der C_6 -Gruppen ist durch \circ angedeutet.

Fig. 8. Basis der Gitterzelle von *Na-Cell V* mit den rhombischen Achsen $a = 9.92 \text{ \AA}$ und $b = 26.1 \text{ \AA}$; A_1 , A_3 , A_4 und A_6 —Netzebenenabstände der Äquatorreflexe. Die Lage der Achsen der C_6 -Gruppen ist durch \circ angedeutet.

daß man das Gitter der *Na-Cell V* auch im monoklinen System mit den Achsen a und $b = 13.95 \text{ \AA}$, $c = 15.30 \text{ \AA}$, $\gamma = 41^\circ 40'$ indizieren kann.

Für *Na-Cell V* berechnet sich ein Querschnitt für eine C_6 -Gruppe von 64.75 \AA^2 , während sich für *Na-Cell II* ein Querschnitt von 44.05 \AA^2 ergeben hatte²⁾. Die größere Querschnittsfläche bei *Na-Cell V* ist

¹⁾ J. GUNDERMANN, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 387.

²⁾ J. GUNDERMANN, loc. cit.; auf S. 397 ist ein Versehen unterlaufen, das wir hier im Einvernehmen mit Herrn GUNDERMANN richtig stellen. Für die Verbindung Kupfer—Natroncellulose II ergibt sich bei einem Gruppengewicht von 245.6 entsprechend der Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{Cu}]\text{Na}$ bei Annahme von zwölf C_6 -Gruppen in der Elementarzelle ein Querschnitt durch eine C_6 -Gruppe von 46.5 \AA^2 bei einer Dichte von 1.74 (statt 62 \AA^2 bei einer Dichte von 2).

sehr wahrscheinlich auf den Einbau von Wasser zurückzuführen, da, wie unten berichtet wird, das Gitter von *Na*-Cell V beim Trocknen in das von *Na*-Cell II übergeht.

Trotz der großen Ähnlichkeit unterscheiden sich die Diagramme von *Na*-Cell II und *Na*-Cell V so charakteristisch voneinander, daß auch bei schlechter Ausbildung der Diagramme in dem Übergangsbereich (Fig. 2) mit genügender Sicherheit zwischen beiden Formen unterschieden werden kann. Die Unterscheidung ist deshalb möglich, weil bei beiden Körpern das Vierpunkt-Diagramm I_1 auch in sonst schlecht ausgebildeten Diagrammen noch deutlich erscheint; für *Na*-Cell II beträgt der Netzebenenabstand $d(I_1) = 7.64 \text{ \AA}$, während bei *Na*-Cell V $d(I_1) = 7.94 \text{ \AA}$ ist.

Das Röntgendiagramm der *Na*-Cell Q.

Während das Röntgendiagramm der *Na*-Cell V ebenso wie das der *Na*-Cell II, *Na*-Cell I und *Na*-Cell III sehr punktreich ist, zeigt das Röntgendiagramm von *Na*-Cell Q nur eine geringe Zahl von Interferenzen. Weiterhin sind bei starker Grundschrwärzung die

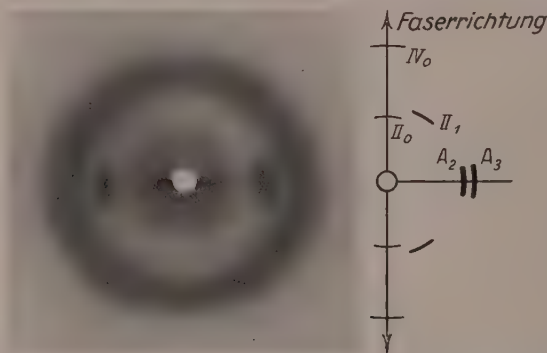


Fig. 9. Röntgenfaserdiagramm von *Na*-Cell Q und schematische Darstellung der Interferenzen; Filmabstand 30 mm.

Intensitäten der Interferenzen schwach. Dieser Habitus des Diagramms wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Fasern im Bereich der Existenz der dem Diagramm zugrunde liegenden Verbindung außerordentlich stark gequollen sind und daß dementsprechend auch erhebliche Anteile der Faser in einem gittermäßig stark ungeordneten Zustand vorliegen. Es fällt dabei auf, daß die

vorhandenen Interferenzen nur wenig in Richtung der DEBYE-SCHERRER-Kreise verschmiert sind, was dafür spricht, daß trotz des stark gequollenen Zustands der Faser der reflektierbare Anteil sich noch in guter Faserorientierung befindet. In Fig. 9 ist das Röntgenfaserdiagramm der *Na*-Cell Q wiedergegeben, in Tabelle 2 das Ergebnis der Ausmessung.

Tabelle 2. Vermessung des Faserdiagramms von *Na*-Cell Q und Vergleich mit *Na*-Cell IV.

Reflex	Intensität	$\sin \theta$	d in Å	Faserperiode in Å	<i>Na</i> -Cell IV	
					Intensität	d in Å
A ₁	—	—	—	—	st.	8'75
A ₂	m.—st.	0'172	4'47	—	s.st.	4'45
A ₃	m.	0'194	3'98	—	st.	3'97
A ₄	—	—	—	—	schw.	2'20
II ₀	s.schw.	0'151	5'11	10'2	schw.	5'15
II ₁	schw.	0'172	4'47	—	m.st.	4'40
III ₀	—	—	—	—	m.	3'34
III ₁	—	—	—	—	m.	3'13
IV ₀	s.schw.	0'298	2'58	10'3	s.schw.	2'60

Es ist bemerkenswert, daß auf dem Äquator keine Interferenzen nächst dem Durchstoßpunkt erkennbar sind, was sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß *Na*-Cell Q in Schichten gequollen ist, indem sich innerhalb des größten Netzebenenabstandes Quellwasser einlagert und das Gitter in dieser Richtung zu einem großen und unregelmäßigen Schichtenabstand aufgeweitet hat. In Übereinstimmung hiermit steht die Beobachtung, daß vom Durchstoßpunkt ausgehend eine Äquatorschwärzung beobachtet wird, die nicht auf kontinuierliche Strahlung zurückgeführt werden kann. Infolge der Linienarmut sind über das Diagramm der *Na*-Cell Q keine weiteren Aussagen möglich; die Faserperiode ist 10'2 Å.

Während das Röntgendiagramm der *Na*-Cell Q eindeutig von den genannten anderen Natroncellulosen verschieden ist, besteht eine gewisse Ähnlichkeit dieses Diagramms mit dem Diagramm der *Na*-Cell IV. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, sind alle Interferenzen der *Na*-Cell Q im Röntgendiagramm der *Na*-Cell IV enthalten. Ein Unterschied zwischen beiden Diagrammen besteht in dem Intensitätsverhältnis A₂ zu A₃, das bei *Na*-Cell IV stets sehr stark zugunsten von A₂ verschoben ist. Bei *Na*-Cell Q ist dieser Intensitätsunterschied

nicht so ausgeprägt; je nach den Darstellungsbedingungen sind die Intensitäten von A_2 und A_3 sogar gleich.

Auf Grund der großen Ähnlichkeit der beiden Interferenzbilder besteht die Möglichkeit, daß zwischen *Na*-Cell Q und *Na*-Cell IV eine engere Beziehung vorliegt, indem das Gitter der *Na*-Cell Q durch Eindringen von Wasser im Sinne der obigen Ausführung aus *Na*-Cell IV hervorgegangen ist und daß das wechselnde Intensitätsverhältnis von A_2 und A_3 durch Überlagerung von A_4 der natürlichen Cellulose verursacht wird, hervorgerufen durch geringe Mengen unverändert gebliebener natürlicher Cellulose. Diese Überlagerung ist deshalb wahrscheinlich, weil in den Diagrammen von *Na*-Cell Q mitunter noch Andeutungen von A_1 und A_2 der natürlichen Cellulose vorhanden sind. Besteht die Annahme zu Recht, daß in der *Na*-Cell Q ein etwas entartetes Gitter der *Na*-Cell IV vorliegt, so würde dies bedeuten, daß *Na*-Cell IV sich in diesem Bereich im Aufbau bildet¹⁾.

Über die Beziehungen von *Na*-Cell V und *Na*-Cell Q zu den bekannten Alkalicellulosen und zu natürlicher Cellulose bzw. Hydratcellulose.

Während sich *Na*-Cell V unter den angegebenen Bedingungen leicht aus natürlicher Cellulose bildet, entsteht unter gleichen Bedingungen aus Hydratcellulose ausschließlich *Na*-Cell I. Danach steht *Na*-Cell V in einer näheren Beziehung zu natürlicher Cellulose als zu Hydratcellulose. In Übereinstimmung hiermit geht *Na*-Cell V beim Trocknen bei Raumtemperatur in *Na*-Cell II über, die ebenfalls der natürlichen Cellulose zugeordnet werden mußte (Bildung von *Na*-Cell II aus natürlicher Cellulose im System $NaOH-H_2O-CH_3OH$, während sich aus Hydratcellulose unter denselben Bedingungen nur *Na*-Cell III bildet). *Na*-Cell V kann also als ein Hydrat von *Na*-Cell II aufgefaßt werden, wobei wir annehmen, daß der Alkaligehalt in bezug auf C_6 bei *Na*-Cell V ebenso groß ist wie bei *Na*-Cell II²⁾. Wie früher gezeigt worden ist, besitzt *Na*-Cell I den gleichen Alkaligehalt in bezug auf C_6 wie *Na*-Cell II.

Beim Erhitzen von *Na*-Cell V mit 17%iger Natronlauge im abgeschmolzenen Röhrchen bei 80° bildet sich *Na*-Cell II, obwohl sich bei direkter Umsetzung von natürlicher Cellulose unter diesen Bedingungen *Na*-Cell I bildet. Es handelt sich daher offenbar in *Na*-Cell V um ein thermolabiles Hydrat von *Na*-Cell II. Die in Fig. 7

¹⁾ K. HESS und J. GUNDERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 527.

²⁾ Vgl. dazu die Kurven für die Alkaliaufnahme bei 0° und 20° bei O. SCHWARZKOPF, Z. Elektrochem. **38** (1932) 356 bis 357.

und 8 gezeigte Gitteranordnung von *Na*-Cell II und *Na*-Cell V läßt erkennen, daß aus *Na*-Cell II bei Aufweitung der (020)-Ebene, die durch Einlagerung von Wasser verursacht sein kann, das Gitter von *Na*-Cell V entsteht. Beide Gitter haben die Faserperiode von 15.3 \AA . Sowohl die chemischen Befunde als auch die durch Auswertung der Röntgenaufnahmen ermittelten Gitteranordnungen lassen daher auf eine sehr nahe Beziehung von *Na*-Cell V und *Na*-Cell II schließen.

Trotzdem gelingt die umgekehrte Reaktion nicht, *Na*-Cell II durch Behandlung mit Natronlauge unter den Bedingungen der Bildung von *Na*-Cell V in *Na*-Cell V zu verwandeln. So blieb unter optimalen Bedingungen hergestellte *Na*-Cell II auch nach 36stündigem Verweilen in 17 gew.-%iger *NaOH*-Lauge bei -8° in ihrem Röntgen-diagramm völlig unverändert. *Na*-Cell II steht also offenbar mit *Na*-Cell V nicht in demselben einfachen Verhältnis wie *Na*-Cell III zu *Na*-Cell I, die beide leicht durch Wasserzufuhr bzw. durch Trocknen reversibel ineinander überführbar sind.

Na-Cell V geht beim Auswaschen mit Salzwasser bei -5° sehr leicht vollkommen in *Na*-Cell IV über, ebenso bei stufenweisem Auswaschen bei Raumtemperatur mit Natronlauge niedriger Konzentration (etwa 3 %ig). Beim vollkommenen Auswaschen mit Wasser bei Raumtemperatur bildet sich Hydratcellulose.

Während sich *Na*-Cell Q leicht unter den angegebenen Bedingungen aus natürlicher Cellulose bildet, ist diese Verbindung bei Verwendung von Hydratcellulose nicht nachzuweisen. Man erkennt bei Einwirkung von 7 %iger Natronlauge bei -5° auf Hydratcellulose im Röntgenbild nur die Interferenzen der Hydratcellulose. Beim Auswaschen von *Na*-Cell Q mit heißem Wasser beobachtet man die Interferenzen der natürlichen Cellulose neben denen der Hydratcellulose. Es ist hier also nur eine teilweise Mercerisierung eingetreten. Auswaschen bei 0° führt zu natürlicher Cellulose, neben deren Interferenzen auch noch die Interferenzen der *Na*-Cell Q zu erkennen sind.

Zusammenfassend ergeben sich in dem untersuchten Bereich sechs Natroncellulosen, von denen zwei der natürlichen Cellulose und zwei der Hydratcellulose zugeordnet werden können, während für *Na*-Cell IV und *Na*-Cell Q eine derartige Zuordnung nicht möglich ist:

Natürliche Cellulose	Hydratcellulose	
<i>Na</i> -Cell II	<i>Na</i> -Cell I	<i>Na</i> -Cell Q
↑	↓↑	
<i>Na</i> -Cell V	<i>Na</i> -Cell III	<i>Na</i> -Cell IV

Die Zusammensetzung der Natroncellulosen im Zusammenhang mit der Elementarzelle.

Es ist schwierig, über die Zusammensetzung der Alkalicellulosen quantitative Aussagen zu machen, da eine exakte Bestimmung des Wassergehaltes neben dem Alkaligehalt im Gitter nicht möglich ist¹⁾. Für *Na*-Cell I ergab sich auf Grund einer möglichst genauen Bodenkörperanalyse eine Zusammensetzung von 1 C_6 , 1 $NaOH$ und 4 bis 8 H_2O ²⁾, während für *Na*-Cell II Wasserfreiheit bzw. ein geringer Kristallwassergehalt³⁾ geschätzt worden war, bei ebenfalls dem Verhältnis 1 C_6 : 1 $NaOH$ ⁴⁾. Da *Na*-Cell III aus *Na*-Cell I durch Trocknen hervorgeht, kommt der Verbindung auf jeden Fall ein geringerer Wassergehalt⁵⁾ als *Na*-Cell I zu. Für die Zusammensetzung der *Na*-Cell IV war es auf Grund des geringen Alkaligehaltes zweifelhaft geworden, ob am Aufbau der *Na*-Cell IV Alkali überhaupt beteiligt ist⁶⁾. Es wurde die Möglichkeit diskutiert, daß in der *Na*-Cell IV ein echtes Hydrat der Cellulose vorliegt, wobei indessen das Wasser als verhältnismäßig fest gebunden angenommen werden müßte, da sich nach hiesigen Feststellungen das Röntgendiagramm der *Na*-Cell IV beim Trocknen nicht ändert. Von SAKURADA und HUTINO⁷⁾ ist nachgewiesen worden, daß *Na*-Cell IV noch bei völliger Alkalifreiheit existenzfähig ist.

Die Möglichkeit, die Gitterzellen der Alkalicellulosen sicher zu ermitteln, gestattet es, durch eine Raumbetrachtung exakte Aussagen über die Zusammensetzung der Alkalicellulosen zu machen. Vergleicht man das Elementarkörpervolumen (EKVol) der Verbindung mit dem EKVol der Cellulose, so ergibt sich eine Volumdifferenz, die als ein Maß für die Menge der in das Gitter eingebauten Substanz herangezogen werden kann, wenn man dabei die Raumbeanspruchung für $NaOH$ und H_2O einsetzt. Infolge der nahen Übereinstimmung der Volumbeanspruchung für $NaOH$ und H_2O ist es dabei allerdings nicht möglich, zwischen diesen beiden Komponenten zu unterscheiden, so daß für eine Entscheidung die aus der Bodenkörper-

¹⁾ Eine schöne zusammenfassende Darstellung der Verhältnisse ist unlängst von G. SAITO gegeben worden (Kolloid-Beih. **49** (1939) 365). ²⁾ K. HESS, C. TROGUS und O. SCHWARZKOPF, Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 200. ³⁾ Wie 1, S. 199. ⁴⁾ Wie 1, S. 194 bis 198. ⁵⁾ K. HESS und C. TROGUS, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 395; Z. Elektrochem. **42** (1936) 700. ⁶⁾ K. HESS und J. GUNDERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 529 bis 530. C. TROGUS, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 143. Vgl. auch I. SAKURADA und K. HUTINO, Kolloid-Z. **77** (1936) 346. ⁷⁾ I. SAKURADA und K. HUTINO, loc. cit.

analyse hervorgehenden qualitativen Feststellungen mit berücksichtigt werden müssen. Wenn wir dabei auch die Volumkontraktion bei der Verbindungsbildung außer acht lassen, so lassen sich mit diesem Verfahren doch sehr sichere Feststellungen machen.

Tabelle 3. Volumdifferenzen der Raumbeanspruchung von C_6 der Natroncellulosen gegenüber C_6 der Cellulose ($EKVol_{Verb./z} - EKVol_{Cell/z}$).

	a in Å	b in Å	c Faserachse in Å	γ	$\sin \gamma$	EKVol in Å ³	C_6 im EK = z	Vol. von 1 C_6 -Gruppe in Å ³	Vol.-Vegr. v. 1 C_6 -Gruppe (-167.4) in Å ³
Natürl. Cell. ¹⁾	8.23	7.84	10.28	84°	0.9945	662	4	165.5	167.4
Hydratcell. ²⁾	8.14	9.14	10.30	62°	0.8830	677	4	169.2	
Na-Cell I ³⁾	25.6	13.2	20.50	40°	0.6428	4460	16	278.8	111.4
Na-Cell III ⁴⁾	22.20	9.17	10.26	90°	1.0000	2090	8	261.2	93.8
Na-Cell II ⁵⁾	10.00	10.00	15.4	60°	0.8660	1335	6	227.0	59.6
Na-Cell V.	13.95	13.95	15.30	41° 40'	0.6648	1980	6	330.0	162.6
Na-Cell IV ⁶⁾	10.03	9.98	10.30	52°	0.7880	812	4	203.0	35.6

Das Volumen für 1 Molekül $NaOH$ wurde aus der Dichte der festen Substanz ($d = 2.02$)⁷⁾ zu 32.6 Å³ bestimmt. Ebenso ergibt sich das Volumen für 1 Molekül H_2O aus der Dichte von Wasser zu 29.7 Å³. Aus der Strukturbestimmung von Eis⁸⁾ erhält man die Raumbeanspruchung eines Moleküls H_2O zu 33.0 Å³; wir legten den Berechnungen den Wert 29.7 Å³ zugrunde. Die Bestimmung der Volumdifferenz der Raumbeanspruchung für eine C_6 -Gruppe der Natroncellulosen gegenüber der C_6 -Gruppe der Cellulose ($EKVol_{Verb./z} - EKVol_{Cell/z}$) ist in Tabelle 3 durchgeführt worden, wobei die früher bzw. in der vorliegenden Mitteilung angegebenen Gitterbestimmungen zugrunde gelegt wurden. z ist hierbei die Anzahl C_6 im Elementarkörper (EK). Dabei ergibt sich für natürliche Cellulose und Hydratcellulose praktisch derselbe Wert für die Raumerfüllung einer C_6 -Gruppe, wodurch

¹⁾ K. R. ANDRESS, Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 380. ²⁾ K. R. ANDRESS, Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 190. ³⁾ W. SCHRAHEK, Kolloid-Beih. 40 (1934) 129. H. SOBUE, Z. physik. Chem., nachfolgend. ⁴⁾ Berechnung von J. GUNDERMANN in K. HESS und C. TROGUS, Z. Elektrochem. 42 (1936) 696; die Angabe des EK der Na-Cell III bei K. H. MEYER, L. MISCH und N. P. BADENHUIZEN (Helv. chim. Acta 22 (1939) 63) ($a = 12$ Å, $b = 14$ Å, $\gamma = 40^\circ$) trifft nicht zu. ⁵⁾ J. GUNDERMANN, Z. physik. Chem. (B) 37 (1937) 387. ⁶⁾ I. SAKURADA und K. HUTINO, Kolloid-Z. 77 (1936) 346. ⁷⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Erg.-Bd., S. 223. ⁸⁾ W. H. BARNES, Proc. Roy. Soc. London (A) 125 (1929) 670.

eindeutig bewiesen ist, daß im Gitter der Hydratcellulose Wasser nicht enthalten ist. Auf Grund der Volumdifferenzen kommen dann für die Zusammensetzung der Natroncellulosen folgende Möglichkeiten in Betracht:

für Na-Cell I Volumvergrößerung auf $1 C_6 = 111.4 \text{ \AA}^3$; $z = 16$

1. $1 NaOH + 3 H_2O = 121.7 \text{ \AA}^3$
2. $1 NaOH + 2.5 H_2O = 106.9 \text{ \AA}^3$
3. $2 NaOH + 2 H_2O = 124.6 \text{ \AA}^3$
4. $\frac{1}{2} NaOH + 1 H_2O = 46.0 \text{ \AA}^3$
5. $\frac{1}{2} NaOH + 3.5 H_2O = 120.3 \text{ \AA}^3$

für Na-Cell III Volumvergrößerung auf $1 C_6 = 93.8 \text{ \AA}^3$; $z = 8$

1. $1 NaOH + 2 H_2O = 92.0 \text{ \AA}^3$
2. $2 NaOH + 1 H_2O = 94.9 \text{ \AA}^3$
3. $\frac{1}{2} NaOH + 2.5 H_2O = 90.6 \text{ \AA}^3$

für Na-Cell II Volumvergrößerung auf $1 C_6 = 59.6 \text{ \AA}^3$; $z = 6$

1. $1 NaOH + 1 H_2O = 62.3 \text{ \AA}^3$
2. $2 NaOH + 0 H_2O = 65.2 \text{ \AA}^3$
3. $\frac{1}{2} NaOH + 1 H_2O = 46.0 \text{ \AA}^3$
4. $\frac{1}{2} NaOH + 1.5 H_2O = 60.9 \text{ \AA}^3$

für Na-Cell V Volumvergrößerung auf $1 C_6 = 162.6 \text{ \AA}^3$; $z = 6$

1. $1 NaOH + 4 H_2O = 151.4 \text{ \AA}^3$
2. $1 NaOH + 4.5 H_2O = 166.2 \text{ \AA}^3$
3. $1 NaOH + 5 H_2O = 181.1 \text{ \AA}^3$
4. $\frac{5}{3} NaOH + 4 H_2O = 173.1 \text{ \AA}^3$
5. $2 NaOH + 3 H_2O = 154.3 \text{ \AA}^3$
6. $2 NaOH + 4 H_2O = 184.0 \text{ \AA}^3$
7. $\frac{1}{2} NaOH + 5 H_2O = 164.8 \text{ \AA}^3$

für Na-Cell IV Volumvergrößerung auf $1 C_6 = 35.6 \text{ \AA}^3$; $z = 4$

1. $1 H_2O = 29.7 \text{ \AA}^3$
2. $1 NaOH = 32.6 \text{ \AA}^3$

Wie man sieht, scheiden für Na-Cell I sehr hohe Wassergehalte (vgl. unten „bis $8 H_2O$ “) aus. Legt man die Zusammensetzung $1 NaOH : 1 C_6$ zugrunde, so ergibt sich als wahrscheinlichste Zusammensetzung $1 NaOH : 1 C_6 H_{10} O_5 : 3 H_2O$. Die von W. SCHRAMEK¹⁾ angegebene Zusammensetzung $\frac{1}{2} NaOH : 1 C_6 H_{10} O_5 : 1 H_2O$ kommt sicher nicht in Frage. Nicht auszuschließen ist das Verhältnis: $\frac{1}{2} NaOH : 1 C_6 H_{10} O_5 : 3 \frac{1}{2} H_2O$. Legt man das Verhältnis von $1 NaOH : 1 C_6 H_{10} O_5 : 3 H_2O$ zugrunde, so würde eine Volumkontraktion von 121.7 \AA^3 auf 111.4 \AA^3 stattgefunden haben. I. SAKURADA

¹⁾ W. SCHRAMEK, Kolloid-Beih. 40 (1934) 139.

und S. OKAMURA¹⁾ machen experimentelle Angaben über die Volumkontraktion bei der Bildung der Natroncellulosen und finden bei Anwendung von 17·63 Gew.-% NaOH (das ist im Optimum der Bildung von Na-Cell I) eine Volumkontraktion von $0\cdot0291 \text{ cm}^3/\text{g}$ Cellulose. Auf C_6 umgerechnet ergibt sich daraus eine Volumkontraktion von $7\cdot8 \text{ \AA}^3$, ein Wert, der mit der oben angegebenen Kontraktion von $121\cdot7 - 111\cdot4 = 10\cdot3 \text{ \AA}^3$ recht befriedigend übereinstimmt. Die von uns als am wahrscheinlichsten angenommene Zusammensetzung stimmt mit der von I. SAKURADA und S. OKAMURA²⁾ überein.

Bei Na-Cell III überrascht der verhältnismäßig hohe Betrag von $93\cdot8 \text{ \AA}^3$ für die Volumvergrößerung, da man aus der Bildung aus Na-Cell I durch Trocknen annehmen konnte, daß neben NaOH kein Wasser oder nur wenig Wasser gebunden ist. Als wahrscheinlichste Zusammensetzung der Na-Cell III ergibt sich bei gleichem Gehalt an NaOH/C_6 wie bei Na-Cell I $1 \text{ NaOH} : 1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : 2 \text{ H}_2\text{O}$, wobei aber $\frac{1}{2} \text{ NaOH} : 1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : 2\cdot5 \text{ H}_2\text{O}$ nicht sicher ausgeschlossen werden kann. Auf jeden Fall geht aus der Volumbetrachtung hervor, daß Na-Cell III nicht wasserfrei, sondern nur wasserärmer als Na-Cell I ist.

Für Na-Cell II ergibt sich unter Zugrundelegen von $1 \text{ NaOH} / 1 \text{ C}_6$ $1 \text{ NaOH} : 1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : 1 \text{ H}_2\text{O}$. Nicht auszuschließen ist neben $\frac{1}{2} \text{ NaOH} : 1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : 1\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ die wasserfreie Zusammensetzung $2 \text{ NaOH} : 1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. I. SAKURADA und S. OKAMURA geben ebenfalls $1 \text{ NaOH} : 1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : 1 \text{ H}_2\text{O}$ für Na-Cell II an.

Die große Volumvergrößerung von $162\cdot6 \text{ \AA}^3$ auf 1 C_6 bei Na-Cell V zeigt eindeutig, daß in der Na-Cell V neben Alkali eine große Menge Wasser im Gitter vorhanden ist. Die wahrscheinlichste Zusammensetzung liegt bei $1 \text{ NaOH} : 1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : 4\cdot5$ bis $5 \text{ H}_2\text{O}$.

Für Na-Cell IV wird nur eine Volumvergrößerung von $35\cdot6 \text{ \AA}^3$ gefunden. Da nach den Überlegungen von K. HESS und J. GUNDERMANN³⁾ Na-Cell IV alkalifrei ist, kann in der Na-Cell IV nur H_2O im Verhältnis $1 \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ gebunden sein. Wir kommen somit für die Na-Cell IV zu derselben Zusammensetzung, die SAKURADA und HUTINO für ihre „Wassercellulose“ finden. Die Autoren stellen die Wassercellulose aus Na-Cell I durch Auswaschen bis zur neutralen Reaktion dar. Der Nachweis, daß Na-Cell IV dieselbe Zusammen-

¹⁾ I. SAKURADA und S. OKAMURA, Kolloid-Z. 81 (1937) 201. ²⁾ I. SAKURADA und S. OKAMURA, loc. cit., S. 203. ³⁾ K. HESS und J. GUNDERMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 530.

setzung besitzt wie die Wassercellulose, zeigt, daß in beiden Präparaten doch wohl dieselbe Verbindung vorliegt, was auch aus der Identität der Röntgenbilder gefolgert werden dürfte. Wenn *Na*-Cell IV eine geringe Menge *NaOH* enthält, so wird dies verständlich, wenn man annimmt, daß einige Moleküle H_2O im Kristall durch *NaOH*-Moleküle ersetzt sind, um so mehr, als H_2O und *NaOH* etwa die gleiche Raumbeanspruchung haben¹⁾.

Tabelle 4. Wahrscheinlichste Zusammensetzung der Natroncellulosen und die daraus errechneten Molekulargewichte und Dichten.

Natroncellulosen	Wahrscheinlichste Zusammensetzung	Molekulargewicht	Dichte
<i>Na</i> -Cell I	1 <i>NaOH</i> · 3 H_2O · $C_6H_{10}O_5$	256	1·51
<i>Na</i> -Cell III	1 <i>NaOH</i> · 2 H_2O · $C_6H_{10}O_5$	238	1·51
<i>Na</i> -Cell II	1 <i>NaOH</i> · 1 H_2O · $C_6H_{10}O_5$	220	1·60
<i>Na</i> -Cell V	1 <i>NaOH</i> · 4·5–5 H_2O · $C_6H_{10}O_5$	283–292	1·41–1·46
Hydrato-Cellulose . . (<i>Na</i> -Cell IV)	1 H_2O · $C_6H_{10}O_5$	180	1·46

In Tabelle 4 sind die wahrscheinlichsten Zusammensetzungen der verschiedenen Alkalicellulosen noch einmal zusammengestellt. Die Dichtewerte sind aus dem Volumen des Elementarkörpers und der angegebenen Zusammensetzung errechnet. Die gleichzeitige Anwesenheit von Wasser in sämtlichen Natroncellulosen bestätigt die Annahme, daß in den Alkalicellulosen Koordinationsverbindungen von *NaOH*, Wasser und Cellulose vorliegen und keine echten Alkoholate, wie es auch gelegentlich geäußert worden ist. Zu einer sehr schönen Bestätigung der Auffassung der Natroncellulosen als Koordinationsverbindungen führt folgende Betrachtung.

Vergleicht man die Natroncellulosen mit den bekannten Hydraten von *NaOH*, so fällt auf, daß die Hydrate der Alkalicellulosen den Hydraten von *NaOH* entsprechen, indem gemäß der folgenden Zusammenstellung zwei Moleküle H_2O durch eine Gruppe $C_6H_{10}O_5$ ersetzt sind. Die koordinative Zweiwertigkeit einer $C_6H_{10}O_5$ -Gruppe gegenüber *NaOH* wird verständlich, wenn man annimmt, daß in dieser Gruppe zwei *OH*-Gruppen (*C*-Atom 2 und 3) sterisch benachbart sind:

¹⁾ Es ist auch denkbar, daß das Natriumhydroxyd an den Grenzflächen (z. B. Micelloberfläche) festgehalten ist.

Bekannte Hydrate

Na-Cell I: $1 \text{ NaOH} \cdot 1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ entspricht $1 \text{ NaOH} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
Na-Cell III: $1 \text{ NaOH} \cdot 1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ entspricht $1 \text{ NaOH} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
Na-Cell II: $1 \text{ NaOH} \cdot 1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ entspricht $1 \text{ NaOH} \cdot 3 \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$
Na-Cell V: $1 \text{ NaOH} \cdot 1 \text{ C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ entspricht $1 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$.

Es dürfte sich empfehlen, die Bezeichnung *Na*-Cell IV durch einen der Zusammensetzung gerechter werdenden Namen zu ersetzen. Da die Bezeichnung Hydratcellulose noch zu sehr zur Bezeichnung der mercerisierten Cellulose in Gewohnheit ist¹⁾, schlagen wir den Namen Hydratocellulose statt *Na*-Cell IV vor.

Beziehung der Volumbetrachtung

zu einem von I. SAKURADA und S. OKAMURA²⁾ vorgeschlagenen Verfahren zur Ermittlung der Zusammensetzung der Alkalicellulosen.

SAKURADA und OKAMURA bestimmen experimentell die Volumkontraktion $(V_{\text{additiv}} - V)/g$ bei der Verbindungsbildung und berechnen daraus und aus den röntgenographisch bestimmten EKV_{ol} die Massenvermehrung der Elementarzelle der Verbindung. Es ergibt sich dann die von 1 g Cellulose gebundene Menge *NaOH* und H_2O in Gramm zu

$$a = \left(\frac{\text{EKVol}_{\text{verb.}} \cdot L}{M_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5} \cdot z} - v_s \right) / v_{LM}.$$

Darin bedeutet $L = 6.06 \cdot 10^{23}$ die LOSCHMIDTSche Zahl, $M_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5} = 162$, v_{LM} = spezifisches Volumen der Reaktionsflüssigkeit im Gleichgewicht; v_s = scheinbares Volumen der Cellulose ist definiert durch die Gleichung:

$$g_{\text{Cell}} \cdot v_s + g_{LM} \cdot v_{LM} = V,$$

darin bedeutet g_{Cell} = Gewicht der Cellulose vor der Reaktion, g_{LM} = Gewicht der Reaktionsflüssigkeit, V = experimentell bestimmtes Volumen.

Wenn beim Zusammenbringen der Cellulose mit der Reaktionsflüssigkeit keine Volumkontraktion erfolgt, dann ist

$$g_{\text{Cell}} \cdot v_T + g_{LM} \cdot v'_{LM} = V_{\text{additiv}};$$

darin bedeutet v_T = spezifisches Volumen der trockenen Cellulose, v'_{LM} = spezifisches Volumen der Reaktionsflüssigkeit mit der Ausgangskonzentration, V_{additiv} = das aus den Komponenten additiv be-

1) Obgleich es sicher auch zweckmäßiger wäre, den Namen „Hydratcellulose“ gemäß einem Vorschlag von HESS und TROGUS durch die geeignetere Bezeichnung Cellulose II zu ersetzen. 2) I. SAKURADA u. S. OKAMURA, Kolloid-Z. 81 (1937) 199.

rechnete Volumen. Dementsprechend ist die Volumkontraktion bei der Reaktion in Kubikzentimetern bezogen auf 1 g Cellulose:

$$\text{Volumkontraktion} = (V_{\text{additiv}} - V).$$

Der Zusammenhang zwischen dieser Betrachtungsweise und dem von uns angegebenen Verfahren geht durch folgende Umformung der Gleichung deutlich hervor:

$$a \cdot v_{LM} = (1 + a) \frac{\text{EKVol}_{\text{Verb.}} \cdot L}{M_{C_6H_{10}O_5}(1 + a) \cdot z} - v_s.$$

$M_{C_6H_{10}O_5}(1 + a)$ ist das Molekulargewicht der Verbindung. Die Gleichung bedeutet in Worten:

Volumen der von 1 g Cellulose
aufgenommenen Reaktions-
flüssigkeit $= (1 + a) \cdot \underbrace{\text{Volumen von 1 g Verbindung}}_{\text{Gesamt volumen der aus 1 g Cellulose hervor-
gegangenen Verbindung}} - \text{scheinbares Volumen von 1 g Cellulose}$

Beziehen wir diese Gleichung auf das Gewicht von 1 $C_6H_{10}O_5$, so ergibt sich:

$$a \cdot v_{LM} \frac{M_{C_6H_{10}O_5}}{L} = \frac{\text{EKVol}_{\text{Verb.}}}{z} - v_s \frac{M_{C_6H_{10}O_5}}{L}$$

oder in Worten:

Volumen von $NaOH + H_2O$,
die von 1 C_6 aufgenommen werden $= \underbrace{\text{Volumen von 1 } C_6}_{\text{der Verbindung}} - \underbrace{\text{Volumen von 1 } C_6H_{10}O_5}_{\text{vermehrt um die Volum-
kontraktion.}}$

Das von uns angewandte Verfahren lautet formelmäßig:

$$\text{Vol}_{\text{aufg. (NaOH + H}_2\text{O)}} = \frac{\text{EKVol}_{\text{Verb.}}}{z} - \frac{\text{EKVol}_{\text{Cell}}}{z}.$$

Diese Gleichung ist bis auf die Berücksichtigung der Volumkontraktion mit der Gleichung von SAKURADA und OKAMURA identisch. Die von SAKURADA berücksichtigte Volumkontraktion bei der Verbindungsbildung führt zwar grundsätzlich weiter, die Fehlergrenze der analytischen Bestimmung ist aber offenbar etwa von gleicher Größenordnung wie die durch die Volumkontraktion erzielte Korrektur, so daß der von uns eingeschlagene Weg, der im übrigen auch ohne weiteres für andere Cellulosederivate verwendbar ist, wegen der erheblich größeren Einfachheit zunächst ausreichen dürfte.

Zur Frage der Faserperiode von Natroncellulose I.

Von

Hiroshi Sobue.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 5. 39.)

Da die von K. HESS und C. TROGUS zu 20 \AA bestimmte Faserperiode von *Na-Cell I* von W. SCHRAMEK bestritten worden ist, wird das Röntgendiagramm dieser Celluloseverbindung auf Grund neuer Röntgenaufnahmen nochmals eingehend diskutiert und die Größe von 20.5 \AA für die Faserperiode zweifelsfrei bestätigt.

Während bei den Natroncellulosen *Na-Cell II* und *Na-Cell III* eine Unsicherheit über die Größe der Elementarzelle nicht besteht, ist bei *Na-Cell I* eine Meinungsverschiedenheit über die Größe der Faserperiode entstanden. K. HESS und C. TROGUS¹⁾ haben für die Faserperiode von *Na-Cell I* aus fünf Schichtlinienprodukten die Größe von 20.5 \AA abgeleitet, während W. SCHRAMEK²⁾ für diese Periode den Wert 10.3 \AA angegeben hat. Um die Frage endgültig zu klären, wurde die Faserperiode bei *Na-Cell I* noch einmal einer eingehenden Diskussion unterworfen. Zur möglichst sicheren Entscheidung wurden dabei auch Schrägaufnahmen durchgeführt, die auf die kritischen Schichtlinien eingestellt waren.

Der Haupteinwand von W. SCHRAMEK besteht in der Annahme, daß die zwischen den Schichtlinien der Faserperiode 10 \AA auftretenden Reflexe auf die Anwesenheit von *Na-Cell II* mit der Faserperiode 15 \AA zurückzuführen seien. Um diesen Einwand zu prüfen, sind in Tabelle 1 die Netzebenenabstände der höheren Ordnungen der diatropen Punkte für ein Gitter mit der Faserperiode 15 \AA und für ein Gitter mit der Faserperiode 20 \AA gegenübergestellt.

W. SCHRAMEK begründet seine Annahme im besonderen durch den Hinweis, daß der Reflex (030) im Diagramm der *Na-Cell I* durch den Reflex (020) von *Na-Cell II* vorgetäuscht sei. Wie man indessen aus Tabelle 1 erkennt, ist bei diesen beiden Reflexen der Unterschied

¹⁾ K. HESS und C. TROGUS, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband (1931) 385. ²⁾ W. SCHRAMEK, Kolloid-Beih. **40** (1934) 118. Vgl. dazu K. HESS und C. TROGUS, Z. Elektrochem. **42** (1936) 707.

Tabelle 1. Netzebenenabstände der höheren Ordnungen der Basis für ein Gitter von der Faserperiode 15·3 Å im Vergleich mit einem Gitter von der Faserperiode 20·5 Å.

Ordnung	Faserperiode 15·3 Å <i>d</i> in Å	Faserperiode 20·5 Å <i>d</i> in Å
1	15·3	20·5
2	7·65	10·25
3	5·10	6·83
4	3·83	5·13
5	3·10	4·10
6	2·55	3·42
7	2·19	2·93

so groß (7·65 Å gegenüber 6·83 Å), daß er bei hinreichend scharfen Diagrammen erkannt werden muß. Auch sollte allein schon durch exakte Ausmessungen zu entscheiden sein, ob in dem Diagramm ein Reflex auf der 7. Schichtlinie mit der Faserperiode 20·5 Å oder ein Reflex auf der 5. Schichtlinie mit der Faserperiode 15·3 Å liegt. Liegt eine genügende Anzahl von Schichtlinien vor, so ist im übrigen die Frage einfach durch Abzählen der Schichtlinien zu entscheiden. Schließlich ist diese Entscheidung um so leichter durchzuführen, als tatsächlich Mischdiagramme von Alkalicellulosen mit der Faserperiode 10 Å und 15 Å zur Verfügung stehen (Mischdiagramm aus *Na-Cell II* und *Na-Cell III* sowie Mischdiagramm aus *Na-Cell I* und *Na-Cell V*).

Ob aber überhaupt eine Überlagerung im vorliegenden Fall durch *Na-Cell II* in Frage kommt, kann durch eine Prüfung auf die Anwesenheit der Hauptinterferenzen der *Na-Cell II* entschieden werden. Hierfür kommen die sehr starken Reflexe A_2 ($d = 5·00$ Å) und A_3 ($d = 4·38$ Å) sowie I_1 ($d = 7·70$ Å) in Frage, die mit keiner Interferenz des Diagramms der *Na-Cell I* verwechselt werden können.

Entscheidend scheint uns daher bereits die Feststellung zu sein, daß in dem schon früher angegebenen optimalen Existenzgebiet (16 bis 19 Gew.-% *NaOH*, 20°¹⁾) von *Na-Cell I* die charakteristischen Hauptinterferenzen von *Na-Cell II* auch nicht andeutungsweise zu beobachten sind, und daß infolgedessen die schwachen Reflexe von *Na-Cell II* überhaupt nicht erwartet werden können.

Die Nachprüfung des Reflexes (030) hat einen Netzebenenabstand von 6·7 Å ergeben. Gemäß Tabelle 1 ist dieser Reflex als 3. Ordnung der Faserperiode 20·5 Å aufzufassen und nicht als die 2. Ordnung

¹⁾ Die Angabe von W. SCHRAMEK, daß zwischen 15 und 19 Gew.-% *NaOH* der Reflex I_1 der *Na-Cell II* auftritt, trifft sicher nicht zu.

eines Gitters mit der Faserperiode 15 \AA , die 7.65 \AA verlangt, ein Wert, der weit außerhalb der Fehlergrenze unserer Vermessung liegt.

Tabelle 2 enthält das Vermessungsergebnis für das gesamte Diagramm der *Na-Cell I*, wobei alle erkennbaren Schichtlinien berücksichtigt sind. Unter Heranziehung aller Schichtlinienreflexe ergibt sich daraus eine Faserperiode von 20.5 \AA . Fig. 1 stellt das Schema für das Faser-

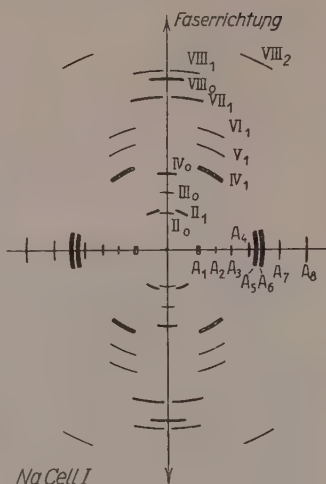


Fig. 1. Schema für das Röntgenfaserdiagramm der *Na-Cell I*¹⁾ für ebenen Film und den Filmabstand 37 mm bei Verwendung von *CuK α* -Strahlung.

Tabelle 2. Vermessungsergebnis für das Faserdiagramm der *Na-Cell I*. $2r$ = Ringdurchmesser; $2s$ = Horizontalabstand der Interferenzen; ebener Film; $A = 42.5 \text{ mm}$; *CuK α* -Strahlung, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Reflex	Intensität	$2r$ in mm	$2s$ in mm	$\sin \vartheta$	d in \AA	$\sin \mu_n$	n	Faserperiode in \AA
A_1	s.st.	10.6		0.0630	12.21			
A_2	schw.	16.6		0.0987	7.80			
A_3	schw.	21.7		0.1273	6.05			
A_4	s.schw.	28.0		0.1620	4.75			
A_5	s.st.	30.3		0.1736	4.43			
A_6	s.st.	32.7		0.1863	4.13			
A_7	schw.	38.5		0.2150	3.58			
A_8	schw.	48.0		0.2588	2.93			
Π_0	s.s.schw.	12.7	0	0.0759	10.13	0.1513	2	20.4
Π_1	m.	13.5	5.0	0.0805	9.57	0.1490	2	20.6
III_0	s.schw.	19.6	0	0.1158	6.71	0.2300	3	20.1
IV_0	m.	26.1	0	0.1530	5.03	0.2996	4	20.5
IV_1	st.	30.5	14.8	0.1736	4.44	0.2985	4	20.6
V_1	s.schw.	37.4	14.8	0.2101	3.67	0.3770	5	20.5
VI_1	s.schw.	43.1	14.8	0.4602	1.68	0.4325	6	21.4
VII_1	m.	52.4	7.0	0.2784	2.58	0.5300	7	20.3
VIII_0	m.	58.5	0	0.3010	2.55	0.5763	8	21.3
VIII_1	schw.	61.5	6.2	0.3132	2.46	0.5890	8	20.9
VIII_2	s.schw.	71.5	30.7	0.3483	2.21	0.5920	8	20.8
								20.5

¹⁾ Eine Aufnahme des Faserdiagramms ist in Z. physik. Chem. (B) 11 (1931) 383 wiedergegeben; vgl. auch Fig. 4 der vorangehenden Abhandlung.

diagramm der *Na*-Cell I dar, das alle vermessenen Interferenzen enthält.

In Fig. 2 ist schließlich ein Mischdiagramm von *Na*-Cell III (Faserperiode 10 Å) und *Na*-Cell II (Faserperiode 15 Å) wiedergegeben, für das bereits bei visueller Betrachtung hervorgeht, daß der Reflex II_0 von *Na*-Cell II unter keinen Umständen sich in das Schichtliniensystem von *Na*-Cell III einfügen läßt.

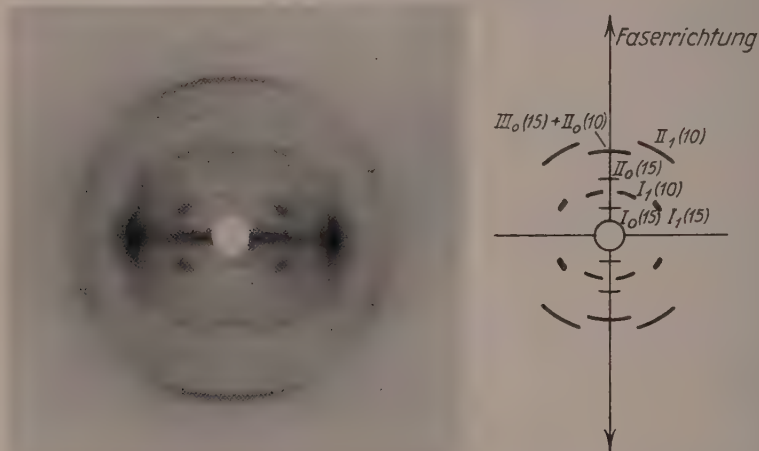


Fig. 2. Mischdiagramm von *Na*-Cell III (Faserperiode 10 Å) mit *Na*-Cell II (Faserperiode 15 Å). Filmaufstand = 40 mm.

Nach diesen Feststellungen kann es nicht zweifelhaft sein, daß die Faserperiode der *Na*-Cell I 20 Å und nicht 10 Å ist.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 103: Stickstoffkörper. XIII: Carbaminsäureester.

Von

J. Wagner.

(193. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 39.)

Es werden die RAMAN-Spektren einiger Carbaminsäureester $H_2N \cdot CO \cdot OR$ im geschmolzenen und kristallisierten Zustand mitgeteilt. Beim Übergang von der Schmelze zum Kristallpulver stellen sich typische spektrale Unterschiede ein, die die Schwingungen der Atomgruppe $H_2N \cdot CO_2 \cdot C$, und zwar sowohl die NH - als die Kettenschwingungen, nicht aber die CH -Schwingungen des Alkylrestes R betreffen.

Im folgenden wird über die Ergebnisse einiger Versuche berichtet, die die Ermittlung der RAMAN-Spektren von Carbaminsäureestern $H_2N \cdot CO \cdot OR$ im geschmolzenen und kristallisierten Zustand zum Ziele hatten.

Da Zweifel an der Richtigkeit der in Mitteilung 37¹⁾ veröffentlichten Ergebnisse für die Schmelze des carbaminsauren Methyls auftauchten, wurden die Messungen wiederholt. Während die damals verwendete Substanz ein recht linienreiches RAMAN-Spektrum lieferte und gegenüber den Literaturangaben Fp. 52° , Kp. 177° die Werte Fp. 47.0° , Kp. 184.9° aufwies, zeigte die nun spektroskopische Substanz bei sonst gleicher Qualität der Aufnahme ein linienärmeres Spektrum und die Übergangstemperaturen Fp. 56° , Kp. 176.7 bis 177.7° . Es ist daher anzunehmen, daß das seiner Zeit aufgenommene Präparat, das ebenfalls von Fraenkel-Landau stammte, irgendwie verunreinigt war.

Weiteres wurde an der Schmelze des carbaminsauren Isopropyl- und Isobutylesters beobachtet. Man erhält aber dabei so starken kontinuierlichen Untergrund, daß ebenso, wie dies beim n -Propylester

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 176.

der Fall war, Aufnahmen mit ungefiltertem Licht nicht durchführbar sind. Daher ist in allen diesen Fällen das Spektrum im Gebiete der hohen CH - und NH_2 -Valenzfrequenzen leider unvollständig.

Endlich wurden nach der Methode der gekreuzten Filter (GERLACH und ANANTHAKRISHNAN, Erregung durch Hgk , Festkörperapparatur F_2) die Kristallpulver des Methyl-, Äthyl-, n - und i -Propyl-, n - und i -Butyl-, n - und i -Amylesters der Carbaminsäure spektroskopiert. Auch hier liegen die Aufnahmebedingungen wegen der geringen Lichtdurchlässigkeit und des geringen Streuvermögens der pulverisierten Substanzen so ungünstig, daß die erhaltenen Streuspektren durchwegs unterexponiert und nicht vollständig sind. Es besteht zwar noch die Hoffnung, daß mit Hilfe der Aufstrahlungsmethode (Festkörperapparatur F_1 , Hge -Erregung) eine Verbesserung der Ausbeute erzielt werden kann, doch müssen diese zeitraubenden Versuche auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden, da die Apparatur F_1 gegenwärtig zwecks Vervollkommnung im Umbau begriffen und für die erste Zeit nach der Fertigstellung durch dringlichere Aufgaben in Anspruch genommen ist.

Diskussion der Ergebnisse.

Wenn auch die gewonnenen Ergebnisse noch in vieler Hinsicht ergänzungsbedürftig sind, lassen sich doch schon einige Aussagen allgemeiner Natur herauslesen. Was die in Fig. 1 wiedergegebenen

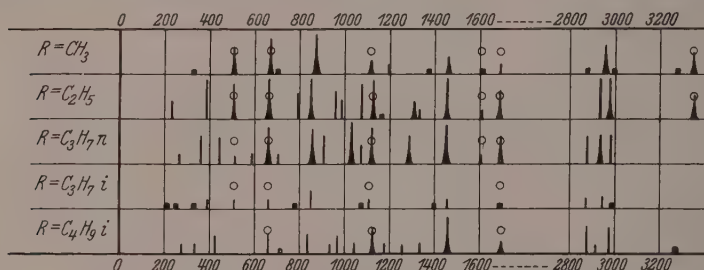


Fig. 1 RAMAN-Spektren geschmolzener Carbaminsäureester $H_2N \cdot CO \cdot OR$.

Spektren der geschmolzenen Carbaminsäureester anbelangt, so sind die mit \circ bezeichneten Linien von der Länge der Kette R fast unabhängig und daher als für die Atomgruppe $H_2N \cdot CO_2 \cdot C$, deren nähere Konfiguration zunächst dahingestellt sein mag, charakteristisch anzusehen. Die Frequenzen dieser Linien sind:

im geschmolzenen Carbaminsäureester für:

$R=CH_3$	505 (3b)	668 (4b)	1117 (1b)	1609 ($1/2$ b)	1687 ($1/2$ b)	3348 (2b)
C_2H_5	505 (4b)	660 (5b)	1124 (5b)	1606 (1)	1692 (3b)	3348 (3b)
C_3H_7n	511 (1)	658 (4b)	1120 (4b)	1603 (1)	1694 (3b)	Untergrund
C_3H_7i	505 (1)	661 (1)	1111 (1)	—	1692 (0)	„
C_4H_9i	—	658 (2)	1121 (3b)	—	1690 (1b)	„
Mittel:	506	661	1119	1606	1691	3348

im kristallisierten Carbaminsäureester für:

für $R=CH_3$	nicht beobachtet	1115 (2)	1622 ($1/2$)	verdeckt	3419 (3)
C_2H_5	„	1129 (1)	—	„	3401 (0)
C_3H_7n	„	1130 (3b)	1624 ($1/2$)	„	3407 (3)
C_3H_7i	„	1125 (1)	1626 (00)	„	3406 (0)
C_4H_9n	„	1134 (2)	—	„	3392 (0)
C_4H_9i	„	1127 (0)	—	„	3399 (0)
$C_5H_{11}n$	„	1139 (1b)	—	„	3402 (0)
$C_5H_{11}i$	„	—	1620 (00)	„	3403 (0)
Mittel:	nicht beobachtet	1127	1623	verdeckt	3405

Da bei den Kristallpulveraufnahmen mit komplementären Filtern und *Hgk*-Erregung die Frequenzen 506 und 661 außerhalb des sicher erfaßbaren Linienbereiches liegen und die Frequenz 1691 in das Gebiet des nicht ganz unterdrückten blauen *Hg*-Triplets fällt, läßt sich, wie obige Zusammenstellung zeigt, bezüglich der lagenkonstanten Linien nur feststellen: Beim Übergang Schmelze \rightarrow Kristallpulver erhöht sich 1119 auf 1127 und 3348 auf 3405; letztere Frequenz gehört sicher zur *NH*-Valenz-, erstere vielleicht¹⁾ zur *NH*-Deformationsschwingung. Ferner tritt beim Kristallpulver im Frequenzgebiet der Doppelbindung eine Linie $\Delta\nu=1623$ auf, von der man zunächst nicht sagen kann, ob sie eine Erhöhung von 1606 oder eine Erniedrigung von 1691 bedeutet; auch ihre Zuordnung ist zweifelhaft, da sie sowohl als Kettenfrequenz, wie als *NH*₂-Frequenz, wie auch als „Assoziationslinie“ (KAHOVEC und KOHLRAUSCH)¹⁾ gedeutet werden kann.

Unzweifelhaft zu einer Valenzschwingung der Kette (vgl. KOHLRAUSCH und PONGRATZ)²⁾ gehört aber die kräftige, nicht lagen-

¹⁾ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. 68 (1936) 349 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 145 (1936) 569, sowie L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 96. ²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, loc. cit.

konstante Linie um 850 cm^{-1} , für die ebenfalls eine stets wiederkehrende Frequenzerhöhung beim Übergang zum Kristallpulver zu bemerken ist:

$R=$	CH_3	C_2H_5	C_3H_7n	C_3H_7i
geschmolzen	869 (7b)	846 (6b)	855 (4 sb)	844 (2)
kristallisiert	888 (4)	865 (1)	873 (1)	860 (2)
Δ	+19	+19	+18	+16

Überdies ist die Linie in der Schmelze breit, im Kristallpulver eher scharf.

Während also für die beiden Aggregatzustände in bezug auf gewisse Ketten- und NH -Frequenzen deutliche Unterschiede feststellbar sind, ist dies für die CH -Frequenzen der Alkylgruppen nicht der Fall. Ähnliche Verhältnisse stellen sich, wie in der nachfolgenden Mitteilung gezeigt wird, beim Vergleich der Spektren von Säureamiden im geschmolzenen und kristallisierten Zustand ein.

Anhang.

1. Carbaminsaures Methyl (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation im Vakuum. $\text{Kp}_{.17}$ 81° , $\text{Kp}_{.760}$ 176.7° bis 177.7° (Lit. $\text{Kp}_{.760}$ 177°); $\text{Fp. } 56^\circ$ (Lit. $\text{Fp. } 52^\circ$). Aufnahme am Kristallpulver: F_2 , Pl. 144, $t=32$. Für die Aufnahme an der Schmelze wurde die Substanz unter H_2 -Atmosphäre in das RAMAN-Rohr eingeschmolzen. Pl. 2920 bzw. 2922, m. F., $t=9$ bzw. $5\frac{1}{2}$, U_{gd} m., Pl. 2921, o. F., $t=3\frac{1}{2}$, U_{gd} st., $\vartheta=60^\circ$, $n=37$.

I geschmolzen: $\Delta\nu=325$ ($\frac{1}{2}$) (e); 505 (3b) (k, f, $\pm e$, c); 668 (4b) (k, f, e);
II kristallisiert: — — —

I: 702 ($\frac{1}{2}$) (e?); 869 (7b) (k, i, f, e, c); 1117 (1b) (k, e); 1196 (1) (k, e);
II: — 888 (4) (k, i); 1115 (2) (k); 1199 ($\frac{1}{2}$) (k);

I: 1373 ($\frac{1}{2}$ sb) (e); 1458 (2b) (k, e); 1609 ($\frac{1}{2}$ b) (e); 1687 ($\frac{1}{2}$) (e);
II: 1382 (00) (k); 1465 ($\frac{1}{2}$) (k); 1622 ($\frac{1}{2}$) (k); verdeckt;

I: 2874 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 2959 (3b) (q, k, e); 2998 ($\frac{1}{2}$) (q, k, e); 3089 ($\frac{1}{2}$?) (k, e);
II: 2883 (1) (k); 2962 (5) (k); 3035 (1b) (k); —

I: 3283 ($\frac{1}{2}$?) (q, k, e); 3348 (2b) (q, k).

II: 3263 (1) (k); — 3419 (3) (k).

2. Carbaminsaures Äthyl (Kahlbaum). Einmal im Wasservakuum destilliert, einmal im Hochvakuum (0.03 mm , 70° bis 80° Luftbadtemperatur) sublimiert. $\text{Fp. } 50^\circ$ (Lit. 50°). Aufnahme am Kristallpulver: F_2 , Pl. 134 bzw. 135, $t=30$ bzw. $t=12$. Aufnahme an der Schmelze: Pl. 1313, m. F., Pl. 1314, o. F. (vgl. Mitteilung 37, loc. cit.).

I geschmolzen:

$\Delta\nu = 232$ (2), 386 (5), 505 (4b), 660 (5b), 794 (3), 846 (6b), 957 (3).

II kristallisiert:

$\Delta\nu =$ — — — — — 793 ($1/2$), 865 (1), —

I: 982 (2), 1070 (4), 1124 (5b), 1165 (0), 1302 (2b), 1331 (1), 1454 (5b), 1606 (1).

II: 1006 ($1/2$), — 1129 (1), — 1274 (0)?, — 1455 ($1/2$), —

I: 1692 (3b), 2727 (2?), — 2936 (10), 2979 (8b), 3348 (3b), —

II: verdeckt, — 2898 (0), 2934 (2), 2978 (1), — 3401 (0).

3. Carbaminsaures *n*-Propyl (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation im Vakuum. Kp.₁₂ 92·0° bis 92·5°, Fp. 60° (Lit. Fp. 60·5° bzw. 60°). Aufnahme am Kristallpulver: F₂, Pl. 143, $t = 47$. Aufnahmen an der Schmelze: Pl. 1319, 1325, m. F., Pl. 1320, 1326, o. F. (vgl. Mitteilung 37, loc. cit.).

I geschmolzen: $\Delta\nu = 263$ (1), 358 (3), 440 (3), 511 (1), 587 (1), 658 (4b), 701 (1).

II kristallisiert: $\Delta\nu =$ — — — — — — —

I: 855 (4sb), 902 (3), 1027 (5b), 1075 (2), 1120 (4b), 1284 (3b), 1450 (6sb), 1603 (1).

II: 873 (1), 923 (2), 1038 (2), 1077 (1), 1130 (3b), 1295 (2), 1453 (3), 1624 ($1/2$).

I: 1694 (3b), — 2877 (3), — 2937 (3b), 2977 (3), — —

II verdeckt: 2744 (00), 2875 (2), 2900 ($1/2$), 2932 (5), 2977 (2), 3188 ($1/2$), 3257 ($1/2$).

I: —

II: 3407 (3).

4. Carbaminsaures *i*-Propyl. Herstellung durch Dr. R. SABATHY aus chlorkohlensaurem *i*-Propyl und trockenem NH₃-Gas in Benzollösung. Zweimalige Vakuumdestillation (9 mm Hg), zweimalige Destillation im Hochvakuum (0·02 mm, 90° bis 100° Luftbadtemperatur). Fp. 47° (Lit. 36° bis 37° bzw. 92° bis 93°). Aufnahme am Kristallpulver: F₂, Pl. 82, $t = 48$; Aufnahmen an der Schmelze: Pl. 2515, m. F., $t = 16$, $\vartheta = 113^\circ$. Ergebnis wenig befriedigend.

I geschmolzen: $\Delta\nu = 211$ (0), 248 (0), 331 ($1/2$), 390 (1), 505 (1), 661 (1), 780 (0).

II kristallisiert: — — — — — — 803 ($1/2$).

I: 844 (2), — 1070 (0), 1111 (1), 1395 ($1/2$), 1453 (1), — 1692 (0).

II: 860 ($1/2$), 993 (0?), 1085 (1), 1125 (1), — 1445 (0), 1626 (00?), verdeckt.

I: 2871 (1?), — 2942 (1), 2990 (1), — —

II: — 2900 (0), 2931 (3), 2979 (2), 3211 (0b), 3406 (0).

5. Carbaminsaures *n*-Butyl (Fraenkel-Landau). Zweimalige Vakuumdestillation (9 mm, 90° bis 100°), Fp. 51° bis 52° (Lit. 51·6°). Aufnahmen am Kristallpulver: F₂, Pl. 61 bzw. 62, $t = 30$ bzw. 59.

$\Delta\nu = 944$ (1), 1020 ($1/2$), 1087 (0), 1134 (2), 1229 (0), 1301 (1), 1447 (2), 2737 (0), 2868 (3), 2905 (4), 2936 (2), 2960 (2), 3392 (0b).

6. Carbaminsaures *i*-Butyl (Fraenkel-Landau). Dreimalige Vakuumdestillation. Kp.₁₅ 101°. Fp. 63° (Lit. Fp. 55° bzw. 61° bzw. 67°). Aufnahmen am Kristallpulver: F₂, Pl. 79 bzw. 80, $t = 48$ bzw. 30. Aufnahmen an der Schmelze: Pl. 2508 bzw. 2509, m. F., $t = 16$, $\vartheta = 72^\circ$. Ergebnis wenig befriedigend.

I geschmolzen: $\Delta\nu = 274$ (1), 330 (1), 421 (2), 658 (2), 715 (0), 827 (2), 930 (1).
 II kristallisiert: $\Delta\nu =$ — — — — — — —

I: 962 (2), 1039 (1), 1121 (3 b), 1175 (1), 1254 (1), 1329 (1), 1458 (4 b), 1690 (1 b).
 II: — — 1127 (0), — 1249 (00), — 1463 (0), verdeckt.

I: 2876 (3), 2918 (1), 2972 (3), 3272 (0). —
 II: 2871 (1), 2901 (3), 2961 (3 b), — 3399 (0).

7. Carbaminsaures *n*-Amyl. Herstellung von R. SABATHY durch Behandeln des Chlorkohlensäureesters mit trockenem NH_3 in benzolischer Lösung. Umkristallisierung aus Alkohol, zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₃ 116° bis 117°; Fp. 62·5° (Lit. ?). Aufnahme am Kristallpulver: F_2 , Pl. 68, $t = 32$.

$\Delta\nu = 934$ ($1/2$), 992 (0), 1062 (0), 1091 (00), 1139 (1 b), 1208 (0), 1300 ($1/2$), 1378 (0), 1443 ($1/2$ b), 1587 (00?), 2731 (0), 2864 (3 b), 2897 (4), 2934 (2), 2959 (2), 3402 (0).

8. Carbaminsaures *i*-Amyl (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp.₁₆ 114·5°; Fp. 59° (Lit. 59°). Aufnahme am Kristallpulver F_2 , Pl. 70, $t = 31$.

$\Delta\nu = 1447$ (0), 1620 (00), 2716 (00), 2867 (2), 2894 (2), 2957 (2), 3403 (0).

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 104: Stickstoffkörper. XIV: Säureamide, Harnstoff, Guanidinhydrochlorid.

Von

A. W. Reitz und J. Wagner.

(194. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 39.)

Es werden die RAMAN-Spektren folgender Substanzen mitgeteilt: Formamid (flüssig), Acetamid (kristallisiert, geschmolzen, gelöst in Wasser und Alkohol), Propionamid (kristallisiert, geschmolzen), *n*- und *i*-Butyramid, *n*-Valeramid (alle drei kristallisiert), Harnstoff (kristallisiert), Guanidinhydrochlorid (kristallisiert, Lösung in Wasser). In der Diskussion wird für die Amide der spektrale Übergang Schmelze \rightarrow Kristall besprochen; die Spektren werden versuchsweise zwei Molekülformen, einer monomeren mit nahezu klassischer Amidstruktur und einer polymeren mit zwitterionischer (Resonanz)-Struktur zugeordnet. Bei Harnstoff und ionisiertem Guanidin wird auf die Schwierigkeiten, die bei der Ausdeutung der Spektren auftreten, verwiesen. Für alle hier behandelten Substanzen erweisen sich weitere Versuche zur Klärung der Verhältnisse nötig.

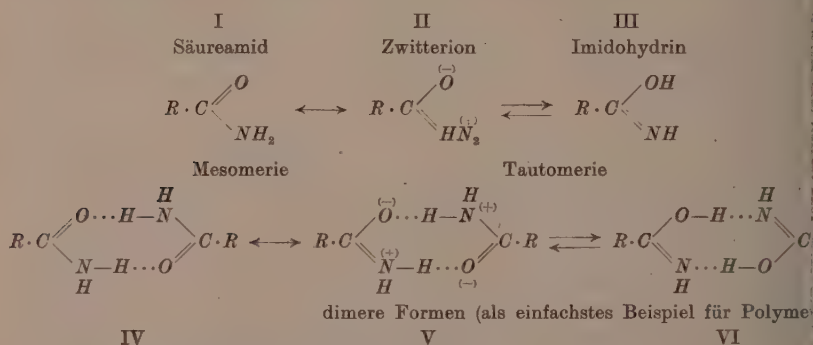
Von den primären Säureamiden $R \cdot CO \cdot NH_2$ sind bisher nur Formamid, Acetamid und Propionamid, ersteres im flüssigen, letztere sowohl im geschmolzenen als im kristallisierten Zustand spektroskopiert worden. Es schien uns von Interesse, einerseits höhere Homologe, die wegen ihres hohen Schmelzpunktes allerdings nur als Kristallpulver untersucht werden können, zu bearbeiten, andererseits aber auch die bereits vorliegenden Messungen zu wiederholen. Letzteres deshalb, weil erstens nach den letzten im hiesigen Institut durchgeführten Beobachtungen¹⁾ eine Arbeit von THATTE und JOGLEKAR²⁾ mit wenig übereinstimmenden Angaben über das RAMAN-Spektrum von Formamid und geschmolzenem Acetamid erschien; zweitens, weil ANANTHAKRISHNANS³⁾ Aufnahmen am Kristallpulver von Acet- und Propionamid Unterschiede gegen die hiesigen Auf-

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 176. ²⁾ V. N. THATTE und M. S. JOGLEKAR, Philos. Mag. **19** (1935) 1116.

³⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. (A) **5** (1937) 200.

nahmen an der Schmelze ergaben, deren Sicherstellung durch Wiederholung der Messungen an ein und derselben Beobachtungsstelle uns der Mühe wert erschien. Die gleiche Begründung gilt für die Wiederholung der Beobachtungen an kristallisiertem Harnstoff sowie an gelöstem bzw. kristallisiertem Guanidinhydrochlorid.

Die vorliegende Mitteilung ist ein weiterer Beitrag zur Ermittlung der Schwingungsspektren von Körpern mit Amidgruppe. Im Arbeitsplan des Institutes ist außer der Bearbeitung der in der nachfolgenden Mitteilung besprochenen *N*-alkylierten Säureamide auch die Untersuchung von Lösungen, Salzen und verwandten Substanzen sowie die Bestimmung des Polarisationszustandes in den Spektren der Grundkörper vorgesehen. Eine solche umfassende Behandlung dieser Körpergruppe und damit die Beschaffung einer verlässlichen und breiten Erfahrungsgrundlage erscheint nötig, wenn die „Methode der Schwingungsspektren“ einen Beitrag zur Lösung der Frage nach der Struktur der Säureamidgruppe liefern soll. Ein Problem, das deshalb so heikel ist, weil es sich um die in ihrer spektroskopischen Auswirkung sehr ähnlichen Strukturen¹⁾ I bis VI handeln dürfte.



Von den untereinander mesomeren (nur durch Elektronenverschiebung, nicht durch Protonwanderung verschiedenen) Grenzformen I und II bzw. IV und V sollte jeweils nur eine „Mischstruktur“ realisiert sein, so daß vier verschiedene Möglichkeiten, je zwei für einfache und Doppelmoleküle in Betracht kämen. Dabei werden aber

¹⁾ Vgl. etwa F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 2040 sowie B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Verlag Enke 1938; ferner K. v. AUWERS, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 61. Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 5.

äußere Bedingungen Einfluß auf die Festigkeit und Häufigkeit der Doppelmoleküle ausüben, die Struktur der „Mischformen“ bald gegen die Grenzform I (bzw. IV), bald gegen II (bzw. V) verschieben und gegebenenfalls das Streben nach Enolisierung, also die Häufigkeit der tautomeren Formen III und VI verändern. Unter diesen Umständen wird man zur Lösung des Problems wohl die Aussagen aller verfügbaren chemischen und physikalischen Methoden heranziehen müssen. Auf die Anomalien, die speziell in den RAMAN-Spektren der niederen Säureamide zu bemerken sind, wurde ja schon mehrfach hingewiesen (vgl. KOHLRAUSCH und PONGRATZ¹⁾, ferner Mitteilung 37²⁾ und 66³⁾ sowie KOHLRAUSCH und SEKA⁴⁾) und zur Erklärung derselben die Koexistenz der tautomeren Formen I und III herangezogen. Indessen erfordert die Erweiterung bzw. Vertiefung der Problemstellung, die auf die Einführung⁵⁾ der Begriffe „Mesomerie“ und „Wasserstoffbrücke“ in die Strukturlehre zurückzuführen ist, auch eine Erweiterung bzw. Vertiefung der experimentellen Basis.

Vorläufige Diskussion der Ergebnisse.

a) Die Spektren der Säureamide.

Ein Blick auf Fig. 1 zeigt, daß in den Kristallpulverspektren bei 1150, 1585, 1675, 3160, 3330 cm^{-1} Linien (gekennzeichnet durch \circ)

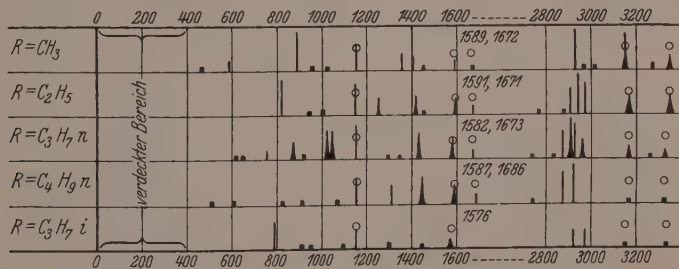


Fig. 1. RAMAN-Spektren kristallisierter Säureamide $R \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

auftreten, deren Frequenz von der Länge und Verzweigung der Kette R fast unabhängig ist. Man wird sie als charakteristisch für

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 976. ²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, loc. cit. ³⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. **70** (1937) 226. ⁴⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 72. ⁵⁾ Siehe Anmerkung 1, S. 340.

die Atomgruppe $C \cdot CO \cdot NH_2$ ansehen dürfen. Die Einzel- und Mittelwerte sind:

Für $R = CH_3$	1149 (2)	1589 ($1/2$ b)	1672 (00)	3154 (3 b)	3349 ($1/2$ b)
C_2H_5	1147 (3)	1590 (2 b)	1671 (1)	3167 (2 sb)	3342 (1 sb)
C_3H_7n	1149 (4)	1582 (2 b)	1673 (1)	3167 (1 b)	3325 (1 b)
C_4H_9n	1150 (3)	1587 (2 b)	1686 (1)	3172 ($1/2$)	3324 (0)
C_3H_7i	1148 (2)	1576 (0 b)	—	3147 (00)	3337 (0)
Mittel:	1149	1585 (2)	1675 (1)	3161	3333

Die Frequenzen der analogen Linien in den an der Schmelze aufgenommenen Spektren sind:

Für $R = CH_3$	1120 (3 b)	1615 (2 b)	1660 (3 b)	3205 ($1/2$?)	3355 ($1/2$?)
C_2H_5	1125 (4 b)	1602 (2 b)	1658 (4 b)	3168 (1 b?)	?
Mittel:	1122	1608 (2)	1659 (3)	?	?

Ferner lassen sich noch die Frequenzen der nicht lagenkonstanten Pulsationsschwingung der Gruppe $H_2N \cdot CO \cdot C$ vergleichen; sie sind

für	$R = CH_3$	$R = C_2H_5$
im Kristallpulver	879 (4 s)	822 (3 s)
in der Schmelze	861 (7 b)	809 (8 b)
Differenz	+ 18 cm^{-1}	+ 13 cm^{-1}

Somit ergibt sich ähnlich wie im Falle der Carbaminsäureester (vgl. die vorausgehende Mitteilung): Beim Übergang vom geschmolzenen zum kristallisierten Zustand bleiben die zu den CH -Schwingungen des Alkyls R gehörigen Frequenzen im wesentlichen konstant, während die zur Gruppe $C \cdot CO \cdot NH_2$ gehörigen Schwingungen folgende Veränderungen erleiden: Die Pulsationsschwingung der Kette (um 850), die in der Schmelze zu einer breiten Linie gehört, liefert im Kristall eine scharfe Linie, deren Frequenz um etwa 16 cm^{-1} (Carbaminsäureester um 18 cm^{-1}) erhöht ist. Die vermutlich als NH -Deformationsschwingung zu deutende Frequenz 1122 verschiebt sich nach 1149 (im Ester von 1119 nach 1127). Von den zwei im Frequenzgebiet der Doppelbindung auftretenden Linien (1608, 1659) rückt unter Vergrößerung des gegenseitigen Abstandes (51 \rightarrow 90) die eine nach tieferen, die andere nach höheren Werten (1585, 1675); gleichzeitig ändert sich das Intensitätsverhältnis zugunsten der tieferen Frequenz. Über die NH -Valenzfrequenzen läßt sich dagegen keine Aussage machen; zum Unterschiede von den anderen Linien scheinen sie, wenn sie überhaupt vorhanden sind, in der Schmelze

so schwach zu sein, daß sie angesichts der geringen Qualität solcher Schmelzaufnahmen nicht sicher erfaßt werden können.

Den Vergleich im einzelnen ermöglichen die Tabellen 1 und 2. Tabelle 1 enthält die Messungsergebnisse an gelöstem, geschmolzenem und kristallisiertem Acetamid. Die Spektren der beiden letzten Spalten wurden (vgl. den Anhang) mit zwei verschiedenen Apparaturen gewonnen. Die Beobachtungen am Kristallpulver von ANANTHAKRISHNAN stimmen mit den unserigen im wesentlichen überein; nur ergänzen sich die beiden uns zur Verfügung stehenden Apparaturen gegenseitig und liefern etwas vollständigere Aussagen. Nach gewissen Versuchsergebnissen bei der Messung des Dipolmomentes bzw. der ultravioletten Absorption der Amide in Lösungen (vgl. die Literatur bei v. AUWERS¹⁾) könnte man vielleicht erwarten, daß die Struktur der Amide in wässriger Lösung eine andere sei als in alkoholischer. Die RAMAN-Spektren (vgl. Spalte 1 und 2 der Tabelle 1) sind aber in beiden Fällen untereinander und mit dem Spektrum der Schmelze

Tabelle 1. RAMAN-Spektren von Acetamid $H_3C \cdot CO \cdot NH_2$.

	Lösung		Schmelze	Kristallpulver		
	in Wasser	in Alkohol		ANANTHAKRISHNAN ²⁾	Graz	Graz
	Graz <i>Hge</i>	Graz <i>Hge</i>	Graz	<i>Hgk</i>	<i>Hgk</i>	<i>Hge</i>
1	240 (00?)	267 (0sb?)	—	—	304 (00)?	—
2	451 (1)	444 (1sb)	446 (3)	455 (1s)	465 (00)	—
3	568 (2)	578 (2b)	568 (3)	verdeckt	verdeckt	585 (1)
4	864 (5)	864 (5)	861 (7b)	875 (8s)	878 (2s)	884 (4s)
5	—	—	—	—	—	926 ($\frac{1}{2}$?)
6	960 ($\frac{1}{2}$)	955 ($\frac{1}{2}$?)	956 (0?)	—	—	954 ($\frac{1}{2}$?)
7	1009 ($\frac{1}{2}$?)	997 ($\frac{1}{2}$?)	1000 ($\frac{1}{2}$?)	—	—	1023 (0)
8	1129 (1b)	1145 (1b)	1120 (3b)	1147 (5s)	1149 (2)	1148 (2)
9	1347 ($\frac{1}{2}$)	1346 ($\frac{1}{2}$)	1346 (3b)	1354 (3)	1353 (1)	1357 ($\frac{1}{2}$)
10	—	—	—	—	1385 ($\frac{1}{2}$?)	—
11	1391 ($\frac{1}{2}$ b)	1395 ($\frac{1}{2}$?)	1389 (3b)	1397 (3 d)	1402 (1b)	1405 ($\frac{1}{2}$)
12	—	—	1422 ($\frac{1}{2}$?)	—	1452 (0)	—
13	1621 ($\frac{1}{2}$)	1616 ($\frac{1}{2}$)	1615 (2b)	1594 (1 d)	1582 ($\frac{1}{2}$ b)	1591 (0)
14	1659 ($\frac{1}{2}$)	1668 ($\frac{1}{2}$ b)	1660 (3b)	verdeckt	verdeckt	1672 (00)
15	—	—	—	—	2848 (00)	—
16	2936 (2b)	[2930 (6)]	2933 (6)	2933 (10 s)	2929 (8)	—
17	—	—	—	2970 (0 d)	2966 (0)	—
18	3000 ($\frac{1}{2}$)	—	2998 (2)	3020 (0 d)	3022 (0)	—
19	—	—	3205 ($\frac{1}{2}$?)	3150 (6b)	3154 (3b)	—
20	—	—	—	3286 (1 d)	3274 ($\frac{1}{2}$ b)	—
21	—	—	3355 ($\frac{1}{2}$?)	3351 (4 d)	3349 ($\frac{1}{2}$ b)	—

1) K. v. AUWERS, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 61.

2) R. ANANTHAKRISHNAN, loc. cit.

so ähnlich, daß — innerhalb der Schmelzliquidität einer solchen spektralen Gleichheit — von einer merkbaren Strukturänderung nicht gesprochen werden kann.

Aus den in Tabelle 2 für Propionamid zusammengestellten Ergebnissen gewinnt man den Eindruck, daß beim Übergang vom geschmolzenen zum festen Zustand eine Vereinfachung des Spektrums eintritt. Hier handelt es sich allerdings um eine Kette, die durch die sogenannte „freie Drehbarkeit“ im flüssigen Zustand verschiedene Formen annehmen könnte. — Eine Erklärung für die diesen Übergang begleitenden Frequenzverschiebungen zu versuchen, scheint uns im Hinblick auf die Dürftigkeit des Erfahrungsmaterials, das Vergleiche zwischen den am festen und flüssigen Zustand vielatomiger Moleküle gemessenen Spektren ermöglicht, verfrüht.

Tabelle 2. RAMAN-Spektren von Propionamid $H_5C_2 \cdot CO \cdot NH_2$.

	Schmelze	Kristallpulver		
	Graz	ANANTHA-KRISHNAN ¹⁾ <i>Hgk</i>	Graz <i>Hgk</i>	Graz <i>Hge</i>
1	269 (2b) (e)	—	verdeckt	verdeckt
2	453 (3b) (g, e, c)	—		
3	555 (2b) (f, e)	—		
4	809 (8b) (k, g, f, e, c)*	820 (4s)	826 (3)	819 (3)
5	—	—	—	945 ($\frac{1}{2}$)
6	991 (3b) (k, e)	—	—	1004 (0)
7	1056 (3b) (k, e)	—	—	—
8	1125 (4b) (k, e)	1145 (5s)	1148 (3)	1145 (3)
9	1244 (2b) (k, e)	—	—	1248 (2b)
10	1291 (1) (e)	—	—	—
11	1412 (4b) (k, e)	1418 (2d)	1421 ($\frac{1}{2}$ b)	1418 (2b)
12	1457 (4b) (k, e)	—	1462 (0b)	1454 ($\frac{1}{2}$ b)
13	1602 (2b) (e)	1594 (1 d)	1593 ($\frac{1}{2}$ sb)	1587 (2b)
14	1658 (4b) (e)	—	verdeckt	1671 (1)
15	1686 (2) (e)?	—		—
16	—	2743 ($\frac{1}{2}$ d)	—	2768 (0)
17	2848 (2) (k)	2850 (0?)	2882 ($\frac{1}{2}$)?	—
18	2913 (5) (g, p, k)	2897 (3s)	2906 (3)	—
19	2942 (5) (g, p, k, e)	2942 (8s)	2942 (6)	2938 (2)
20	—	2997 (4s)	2976 (3)	—
21	3168 (1b) (k)?**	3173 (4b)	3167 (2sb)	3189 (00)?
22	—	3356 (3b)	3342 (1sb)	3341 (00)

* Vielleicht doppelt, 798 und 825.

** Neue Linie; in den früheren Aufnahmen anders zugeordnet.

¹⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, loc. cit. ²⁾ J. T. EDSALL, J. chem. Physics 4 (1936) 1. P. KOTESWARAM, Z. Physik 110 (1938) 118.

Schließlich sei noch — ohne daß damit der endgültigen Schlußfassung vorgegriffen werden soll — auf die außerordentliche Ähnlichkeit verwiesen, die die Spektren von geschmolzenem Acet- und Propionamid mit den Spektren²⁾ wässriger, hoch (etwa 95%) konzentrierter Essig- und Propionsäure aufweisen; in letzteren tritt zur CO -Frequenz $\Delta\nu \sim 1666$ der reinen Säure eine zweite (in der Fig. 2 längsgestrichelt) mit $\Delta\nu \sim 1710$ dazu, deren Intensität bei weiterer Verdünnung der Säure auf Kosten von 1666 zunimmt, bis sie bei Konzentrationen unter etwa 85% allein überbleibt. Nach EDSALL¹⁾ wird 1710 den monomeren, 1666 den dimeren Molekülen zugeordnet. Die aus Fig. 2 ersichtliche spektrale Ähnlichkeit wird im Bereich der

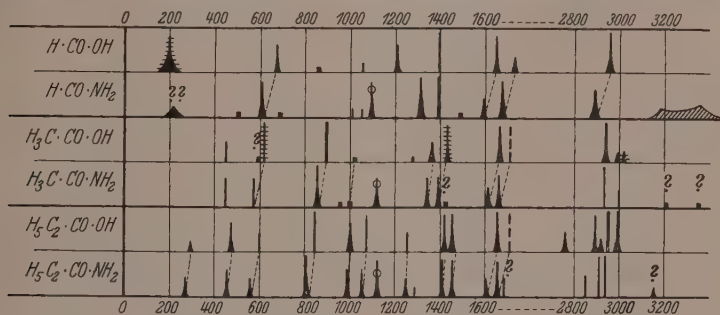


Fig. 2. Vergleich der Spektren von Säuren und Säureamiden.

Frequenzen unter 1800 cm^{-1} eine fast vollkommene, wenn man sich aus den Amidspektren die mit \circ bezeichnete und vermutlich zur NH_2 -Gruppe gehörige Frequenz um 1120 wegdenkt.

Das Spektrum der Ameisensäure weist schon im homogenen Zustand zwei CO -Frequenzen bei $\Delta\nu = 1659$ und 1728 auf; in ihr würden also, wenn obige Erklärung der CO -Verdopplung zutrifft, auch ohne Zusatz der hochpolaren Wassermoleküle dimere und monomere Formen nebeneinander bestehen, wenn auch erstere, beurteilt nach dem Intensitätsverhältnis der Linien, an Zahl überwiegen. Im übrigen sind die Spektren von Ameisensäure und ihrem Amid weniger vergleichbar; das Verständnis der Linien 1204 in ersterer und 1312 in letzterem bereitet noch Schwierigkeiten.

Zweifelloos bedeutet aber das Auftreten von zwei Linien im Frequenzgebiet der Doppelbindung an Stelle von nur einer eine

¹⁾ J. T. EDSALL, J. chem. Physics 4 (1936) 1.

Anomalie, die auf die Koexistenz zweier verschiedener Molekülformen hinweist. Der Vergleich mit den Erfahrungen an den Carbonsäuren beweist natürlich noch nicht, daß eine dieser Formen die dimere, die andere die monomere ist; wohl aber liegt es nahe, diese Erklärung der Anomalie zunächst als Arbeitshypothese anzunehmen, denn die Assoziation der Säureamide ist eine gesicherte Tatsache (vgl. hierzu sowie zum folgenden die Mitteilung 105).

Höchstwahrscheinlich ist das Verhalten der NH -Valenzfrequenzen eine zweite Anomalie. Vergleicht man mit den NH -Frequenzen der ebenfalls assoziierten primären Amine $R \cdot NH_2$, so ergibt sich eine deutliche Frequenzverschiebung:

Im Amin $R \cdot NH_2$, NH -Valenzfrequenzen:	—	3316 (4b)	—	3372 (2b)
Im Säureamid $R \cdot CO \cdot NH_2$ (krist.),				
NH -Valenzfrequenzen:	3161 (3b)	—	3333 (2)	—

Daß dieser Unterschied nicht allein auf den „konstitutiven“ Einfluß der benachbarten CO -Gruppe zurückzuführen ist, sondern noch andere Ursachen mitspielen, erkennt man an dem ganz anders garteten Verhalten der $CO \cdot NH_2$ -Gruppe der Carbaminsäureester, bei der (vgl. die vorangehende Mitteilung) für den geschmolzenen Zustand eine breite Linie bei 3348, im Kristallpulver eine Linie bei 3405 gefunden wird.

Eine qualitativ ähnliche, wenn auch quantitativ stärker ausgeprägte Änderung der NH -Valenzfrequenzen tritt beim Übergang vom Aminosäureester $H_2N \cdot H_2C \cdot CO \cdot OR$ mit normaler NH_2 -Gruppe zur zwitterionisch formulierten Aminosäure $H_3\overset{+}{N} \cdot H_2C \cdot CO \cdot \bar{O}$ mit „vier-bindigem“ Stickstoff ein (EDSALL¹⁾, ANANTHAKRISHNAN²⁾, KAHOVEC und KOHLRAUSCH³⁾, BURKARD und KAHOVEC⁴⁾):

NH -Frequenzen im Aminosäureester:	—	3322 (4b)	3384 (2)
NH -Frequenzen in der Säure (krist.):	3113 (3b)	—	—

Man wird also als weitere Arbeitshypothese annehmen können, daß auch bei den Säureamiden die erniedrigte Frequenz 3161 zu Molekülen gehört, bei denen die Mesomerie zwischen den Formen I und II bzw. IV und V den Bindungszustand des Stickstoffes in der Richtung gegen II bzw. IV verschoben hat. Vielleicht kann man in der ver-

¹⁾ J. T. EDSALL, loc. cit. ²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, loc. cit. ³⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. 68 (1936) 359.
⁴⁾ O. BURKARD und L. KAHOVEC, Mh. Chem. 71 (1938) 333.

suchsweisen Deutung der spektralen Besonderheiten noch um einen Schritt weiter gehen, indem man annimmt, daß es die polymere Form $IV \leftrightarrow V$ ist, in der der Bindungsausgleich am besten eintreten kann, da infolge der inneren Kompensation der elektrischen Felder das Dipolmoment dem Entstehen der Zwitterionenform weniger entgegenwirkt, wie im monomeren Molekül. In diesem Fall wären also sowohl die tiefere NH - als die tiefere CO -Frequenz den polymerisierten Molekeln zuzuordnen, weil in diesen die Vierbindigkeit des Stickstoffes und die Ausgeglichenheit des Doppelbindungssystems stärker ausgesprochen ist. Die NH -Frequenz 3333 sowie die CO -Frequenz 1675 würden dann zum monomeren Molekül gehören, das im wesentlichen in der klassischen Amidform I vorliegt.

Damit, daß sich der spektrale Unterschied zwischen den Strukturen I und $IV \leftrightarrow V$ außer in den Frequenzen der unmittelbar betroffenen CO - und NH_2 -Gruppen auch in den übrigen zum ebenen Sternmodell gehörigen Frequenzen äußert, ist angesichts der in mechanischer Hinsicht nur sehr losen Koppelung zweier oder mehrerer solcher Sternmodelle zu einem Polymeren wohl kaum zu rechnen. Die einzelnen Moleküle des polymerisierten Gebildes werden im wesentlichen so schwingen, wie wenn sie monomer wären. Dieselbe Erfahrung macht man ja auch bei den Säuren, deren Spektrum — abgesehen von der CO -Frequenz — durch die Entpolymerisation fast nicht geändert wird.

Bei der eben vorgeschlagenen Deutung der Säureamidspektren handelt es sich — wir wiederholen dies — nur um eine Arbeitshypothese. Von einem Beweis, daß diese Erklärung die einzig mögliche ist, kann noch keine Rede sein. Es bleibt abzuwarten, wie sich weitere Erfahrungen in diese Auffassung einfügen.

b) Harnstoff und Guanidinion.

In Tabelle 3 sind die bisherigen Beobachtungen an gelöstem und kristallisiertem Harnstoff zusammengestellt; die Messungen der 1. Spalte stammen von einer unveröffentlichten Grazer Dissertation. Die Übereinstimmung ist — insbesondere bei den Lösungsspektren — zwar keine vollkommene, kann aber als hinreichend hingenommen werden. Die breite in der Lösung gefundene Bande um 3470 wird wohl (EDSALL¹⁾) als Wasserbande zu deuten sein. Im übrigen läßt sich ein deutlicher Unterschied zwischen Lösungs- und Kristall-

¹⁾ J. T. EDSALL, loc. cit.

Tabelle 3. RAMAN-Spektren von Harnstoff $H_2N \cdot CO \cdot NH_2$.

	Wässrige Lösung			Kristallpulver		
	SOHNEIDER	KOHL- RAUSCH u. PONGRATZ ¹⁾	EDSALL ²⁾	ANANTHA- KRISHNAN ³⁾ <i>Hgk</i>	Graz <i>Hgk</i>	Graz <i>Hge</i>
1	528 (2b)	525 (2b)	521 (1)	—	497 (0)	} verdeckt
2	586 (1b)	585 (1b)	584 (1)	—	591 ($\frac{1}{2}$)	
3	—	—	—	—	641 (00)	
4	1001 (8)	1000 (8)	1000 (6)	1012 (10s)	1013 (3)	1013 (10)
5	1157 (3)	1157 (1b)	1170 (1sb)	1171 ($\frac{1}{2}$ d)	—	1179 (1)
6	—	1350 ($\frac{1}{2}$)	—	—	—	—
7	1451 (0)	1458 (0)	1468 (0)	1465 ($\frac{1}{2}$ d)	1475 ($\frac{1}{2}$)	1466 (1)
8	—	1534 (00?)*	—	1537 (2)	1536 (1)	1539 (3)
9	1586 (3)	1593 (2b)	1580 (0)	1576 ($\frac{1}{2}$)	1579 ($\frac{1}{2}$)	1590 ($\frac{1}{2}$)**
10	1658 (2)	1655 (0)	1666 (1b)	verdeckt	verdeckt	1646 (2b)
11	—	3218 (1b)	3230 (1)	3243 (2 d)	3232 ($\frac{1}{2}$)	3231 (0)
12	—	—	—	3324 (4 d)	} 3329 (3b)	} 3348 ($\frac{1}{2}$)
13	—	—	—	3353 (5 d)		
14	—	3383 (3sb)	3380 (3b)	3434 (5)	3426 (2)	3428 (0)
15	—	3462 (2sb)	3486 (1b)	—	—	—

*) Diese von *Hge* erregte Linie wurde seinerzeit nicht zugeordnet.

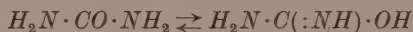
**) $e - 1590 = f - 1647$.

spektrum feststellen, der sich in den folgenden gemittelten Zahlenwerten kundgibt:

Linie Nr.	4	5	7	8	9	10
Lösung	1000 (8)	1161 (1)	1459 (0)	1534 (00?)	1586 (2b)	1660 (1b)
Kristall	1013 (8)	1175 (1)	1467 ($\frac{1}{2}$)	1537 (3)	1577 ($\frac{1}{2}$)	1646 (2b)

Linie Nr.	11	12/13	14
Lösung	3224 (1)	—	3382 (3sb)
Kristall	3235 (1)	3338 (4sb)	3429 (3).

KRISHNAMURTI⁴⁾ hat auf Grund unvollständiger Messungen (Fehlen der Doppelbindungsfrequenzen) auf ein Gleichgewicht

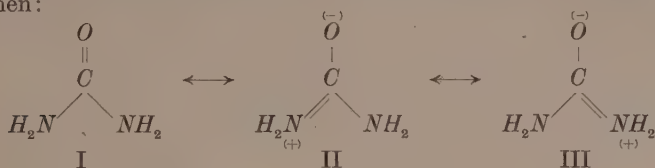


geschlossen.

KOHLRAUSCH und PONGRATZ¹⁾ haben seinerzeit das Lösungsspektrum diskutiert und dabei die klassische Amidform $H_2N \cdot CO \cdot NH_2$ (Symmetrie C_{2v}) zugrunde gelegt. ANANTHAKRISHNAN³⁾ stützte sich bei seiner Diskussion hauptsächlich auf den Umstand, daß die *NH*-

1) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, loc. cit. 2) J. T. EDSALL, loc. cit. 3) R. ANANTHAKRISHNAN, loc. cit. 4) P. KRISHNAMURTI, Indian J. Physics 6 (1931) 309.

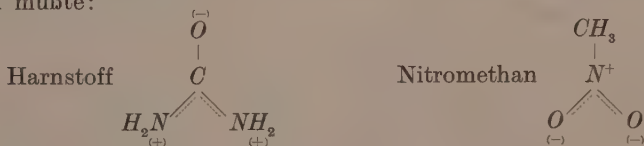
Valenzfrequenzen in Harnstoff wesentlich verschieden sind von denen im primären Amin (3316, 3372) und glaubte die von ihm gefundenen Frequenzen (Tabelle 3) 3242 (2), 3324 (4) der $=\text{NH}_2$ -Gruppe, die Frequenzen 3353 (5), 3434 (5) der $-\text{NH}_2$ -Gruppe in den mesomeren Formen:



zuordnen zu dürfen. Dagegen wenden wir ein, daß man erstens über die normale Lage der Frequenzen zweier gekoppelter NH_2 -Gruppen $\text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2$ nichts weiß, und daß zweitens bei obiger Mesomerie nur eine einzige „Mischform“ zu erwarten ist, in der eine Unterscheidung zwischen $=\text{NH}$ - und $-\text{NH}_2$ -Gruppen nicht möglich sein sollte.

EDSALL¹⁾ legt das Hauptgewicht darauf, daß das Harnstoffspektrum merklich komplizierter ist als das des Guanidiniums (D_{3h} ?) und schließt daraus sowie aus der Röntgenanalyse des Kristalls auf eine niedrigere Symmetrie (C_{2v}) des Harnstoffes.

Berücksichtigt man weiter, daß die Röntgenanalyse den Abstand CO größer als CN und letzteren zu 1.33 \AA , also näher einer $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung (1.28 \AA), als einer $\text{C}-\text{N}$ -Einfachbindung (1.48 \AA) ergibt, dann würde man erwarten, daß es sich eher um eine Mischform nur zwischen II und III handelt, die Nitromethan-ähnlich ausfallen müßte:



In der Tat zeigen die Spektren von Nitromethan und Harnstoff (vgl. Fig. 3) eine gewisse Ähnlichkeit in der Frequenzverteilung. Ebenso wenig aber wie der Versuch, das Nitromethanspektrum auf eine einzige Molekülform zurückzuführen, gelingt²⁾, ebenso wenig kommt

¹⁾ J. T. EDSALL, J. physic. Chem. **41** (1937) 133. ²⁾ E. PENDL, A. W. REITZ und R. SABATHY, Proc. Indian Acad. Sci. (A) **8** (1938) 508.

man zur Erklärung der Besonderheiten des Harnstoffspektrums mit nur einer Molekülform aus. In beiden Fällen ist es vor allem die Vielzahl der Linien im Frequenzgebiet der Doppelbindung, die dem widersteht. Ein Erklärungsversuch wird sich aber auf mehr Erfahrungsmaterial stützen müssen, als bis jetzt vorliegt.

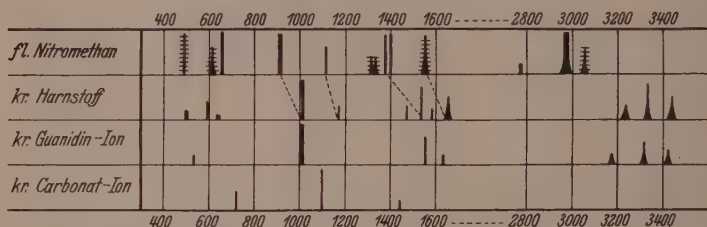


Fig. 3. Die RAMAN-Spektren von Nitromethan, Harnstoff, Guanidin und Carbonation.

Etwas durchsichtiger scheinen die Verhältnisse beim Guanidination zu liegen; die bisherigen Beobachtungen an der wässrigen Lösung und dem Kristallpulver seines Chlorhydrates sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Übereinstimmung in den Ergebnissen der einzelnen Autoren läßt hier allerdings einiges zu wünschen übrig. Bezüglich Existenz und Lage der Kettenfrequenzen 526, 1008, 1555,

Tabelle 4. Guanidinhydrochlorid $CN_3H_5 \cdot HCl$.

	Wässrige Lösung			Kristallpulver		
	GUPTA ¹⁾	EDSALL ²⁾	Graz	ANANTHA-KRISHNAN ³⁾ H g k	Graz H g k	Graz H g e
1	—	—	375 (0?)	—	—	—
2	522 (1)	533 (3)	526 (3 b)	526 (0)	—	—
3	—	—	587 (0)	—	—	—
4	995 (4)	1008 (8)	1008 (7)	1006 (10)	1008 (3)	1005 (6)
5	—	—	1042 (0)	—	—	—
6	—	1480 ($\frac{1}{2}$)	1483 (0??)	—	—	—
7	—	1566 (1 b)	1554 ($\frac{1}{2}$ b)	1554 (5)	1549 (1 b)	1549 (3)
8	1620 ($\frac{1}{2}$ b)	1662 (1 b)	1644 ($\frac{1}{2}$ b)	1624 (0)	—	1633 ($\frac{1}{2}$)
9	—	—	3170 (0)	3172 (1 d)	—	—
10	—	—	—	3238 (1 d)	3226 (0)	—
11	—	3251 (2 sb)	3250 (1 sb)	3279 (1 d)	3310 (1 sb)	3329 ($\frac{1}{2}$)
12	—	—	3360 (3 ssb)	3338 (4 d)	—	—
13	—	3407 (6 ssb)	—	3430 (1 d)	3403 (0)	—

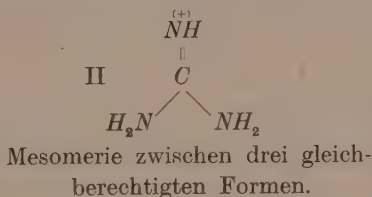
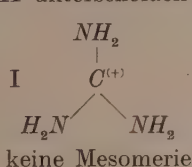
¹⁾ J. GUPTA, J. Indian chem. Soc. **13** (1936) 575.

²⁾ J. T. EDSALL, loc. cit.

³⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, loc. cit.

1630, die in diesem Fall gleiche Höhe in Lösung wie im Kristallpulver aufweisen, besteht jedoch kein Zweifel.

Die Röntgenanalyse des Kristalles kommt zu dem Ergebnis, daß im Ion $CN_3H_6^-$ die drei N-Atome symmetrisch um das Zentralatom gruppiert sind und den erstaunlich geringen Abstand 1·18 Å von C haben; ein Abstand, der zwischen dem der CN-Zweifach (1·28 Å)- und Dreifach (1·14 Å)-Bindung liegt. Alle Autoren — GUPTA¹⁾, ANANTHAKRISHNAN²⁾, EDSALL³⁾ — gehen bei der Diskussion des Schwingungsspektrums von dieser Ununterscheidbarkeit der N-Atome aus, wobei die ersten beiden noch zwischen den ebenen Strukturen I und II unterscheiden:



GUPTA ist der ganz unverständlichen Ansicht, „daß der niedere Wert 1000 der Pulsationsfrequenz die Möglichkeit von II ausschließt“, während doch offenbar (ANANTHAKRISHNAN), wie der Vergleich mit den Verhältnissen beim ebenfalls ungesättigten Harnstoff zeigt (vgl. Fig. 3), gerade umgekehrt der hohe Wert dieser Frequenz die Möglichkeit von I ausschließt⁴⁾. Alle Autoren weisen ferner darauf hin, daß die Einfachheit des Spektrums in Analogie zum Carbonation für die Symmetrie D_{3h} spricht, wobei GUPTA allerdings die Linie 1620, für die er $\rho > 0\cdot5$ findet, einer zweiten Molekülform mit C:N-Doppelbindung zuschreibt.

1) J. GUPTA, loc. cit. 2) R. ANANTHAKRISHNAN, loc. cit. 3) J. T. EDSALL, loc. cit.

4) Rechnet man mit den von ANDERSON, LASSETTRE und YOST (J. chem. Physics 4 (1936) 703) für ein Valenzkraftsystem angegebenen Formeln des Sternmodelles, so erhält man mit den Frequenzen $\omega_1=1007$, $\omega_{3,5}=526$, $\omega_{2,4}=1555$ folgende Molekülkonstante: $f(CN)=7\cdot53$, $d=0\cdot59$, K' (Wechselwirkungsglied) $=0\cdot99\cdot10^5$ Dyn/cm. Schon $f(CN)=7\cdot53$ kann unmöglich als zu einer Einfachbindung gehörig angesehen werden. Rechnet man aber (der besseren Vergleichbarkeit wegen) ohne Einführung eines Wechselwirkungsgliedes, dann erhält man $f(CN)=9\cdot50$, während man mit der gleichen Näherung für die C·N-Bindung in Methylamin $f(CN)=4\cdot99$, in Dimethylamin $f(CN)=4\cdot24$, in Trimethylamin $f(CN)=3\cdot80$, also durchweg viel tiefere Werte errechnet.

Uns scheint auch in diesem Falle die Diskussion noch nicht abgeschlossen zu sein. Zwar kann die Molekülkette sehr wohl die Symmetrie D_{3h} haben. Daß aber auch die NH -Bindungen in der gleichen Ebene σ_h liegen, ist doch mehr als unwahrscheinlich, so daß für das ganze Molekül bestenfalls die Symmetrie C_{3h} realisiert sein kann. Für diese Symmetrie sollten aber im Frequenzgebiet unter 1700 cm^{-1} 3 polarisierte (1 Kette, 2 NH -Frequenzen) und 6 depolarisierte Linien, im hohen Frequenzgebiet 1 polarisierte und 2 depolarisierte NH -Valenzfrequenzen auftreten. An Stelle von 9 zu erwartenden Linien im Gebiet unter 1700 wurden im Kristall jedoch nur 4 beobachtet: Das Spektrum ist zu einfach und läßt, da man Zahl und Lage der fehlenden Frequenzen nicht kennt, keinen sicheren Schluß auf die Symmetrie zu.

Anhang.

Im folgenden werden die beiden verwendeten Kristallpulverapparaturen mit F_1 (Aufstrahlungsmethode, Hge -Erregung) und F_2 (Durchstrahlungsmethode, gekreuzte Filter, Hgk -Erregung) bezeichnet. Für die sorgfältige Vorbereitung der Substanzen haben wir Herrn Dr. L. KAHOVEC unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

1. Formamid $H\cdot CO\cdot NH_2$ (Kahlbaum). Dreimalige Destillation bei vermindertem Druck. Kp_{-2} 93.5° bis 95.5° ; Kp_{-13} 104.2° bis 105.2° (Lit. Kp_{-10} 90° , Kp_{-18} 114°). Die Aufnahmen in der Normalapparatur erfolgten mit verengertem Spalt (0.04 mm). Pl. Nr. 2899, 2909, 2910, 2912, alle m. F., $t = 18, 28, 18, 10$, Ugd m., Sp m.; Pl. 2913, o. F., Ugd st., Sp m., $n = 30$. Ferner zwei Aufnahmen mit Hgk -Erregung unter Abfilterung des blauen Triplets zwecks genauer Bestimmung der NH -Banden. Alle diese Aufnahmen wurden mit den seinerzeit auf Pl. 150, 289, 1040 (alle o. F.) und Pl. 1039 (m. F.) erhaltenen kombiniert; aus dem gemittelten Streuspektrum ergibt sich das folgende RAMAN-Spektrum, in welchem die Indices neben den Erregerlinien die Vorkommenshäufigkeit angeben:

$\Delta\nu = 507$ (0) (k_2, e_3); 605 (4b) (k_3, f_3, e_9, c_4); 691 (0) (e_6); 1002 (1) (k, e_7); 1050 (1) (k_2, e_8); 1096 (4sb) (k_6, e_9); 1312 (6sb) (k_6, e_9); 1390 (9s) (k_6, e_9); 1489 (00) (k_1, e_2); 1588 (2b) (k_6, e_9); 1674 ± 15 (4sb) (e_9); 2772 (0) (k_2); 2884 (3sb) (p_2, o_3, k_6, i_2, e_8); 3122 bis 3463 (2 Bande) (q, p, o, k, e).

Die Zahlenwerte für die CH - und NH -Frequenzen sind dabei den oben erwähnten zwei Aufnahmen mit weggefiltertem Triplett entnommen. Die NH -Bande weist schlecht ausgeprägte Intensitätsmaxima bei etwa 3180 und 3350 auf. Es wäre ferner nicht ausgeschlossen, daß gewisse Anomalien in der Umgebung der Erregerlinien als eine breite, schwache Bande $\Delta\nu \sim 210$ zu deuten sind.

THATTE und JOGLEKAR (loc. cit.) fanden das RAMAN-Spektrum:

$\Delta\nu = 393$ (0), 604 (0), 726 (1), 1110 (2), 1308 (2b), 1388 (2b), 1675 (0), 3339 (1). Dieser Befund unterscheidet sich von unserem durch die überzähligen Linien 393 (0) und 726 (1), sowie durch das Fehlen der Linie 1588 und durch geänderte Intensitätsverhältnisse, indem der Frequenz 1390 ihre Stellung als weitaus intensivste (und schärfste!) Linie verloren geht.

2. Acetamid $H_3C \cdot CO \cdot NH_2$. Das käufliche Präparat wurde dreimal destilliert. Kp.₁₁ 112° bis 113°, Fp. 83° (Lit. 82°). Zu den bereits vorhandenen und seinerzeit (KOHLRAUSCH und PONGRATZ) veröffentlichten Aufnahmen an der Schmelze auf Pl. 1201, 1211 (beide m. F.) und Pl. 1202, 1217 (beide o. F.) wurde als Ergänzung auf Pl. 2695 eine Aufnahme m. F. C [unter Wegfilterung des Lichtes mit $\lambda < \lambda(Hgk)$] durchgeführt. Aus den Streuspektren dieser fünf Platten wurde ($n=39$) das folgende RAMAN-Spektren der Schmelze abgeleitet:

$\Delta\nu = 446$ (3) ($k, i, g, f, \pm e, c$); 568 (3) ($k, i, f, \pm e, c$); 861 (7b) ($k, i, f, \pm e, c$); 956 (0?) (k); 1000 ($1/2?$) (k); 1120 (3b) (k, e); 1346 (3b) (k, e); 1389 (3) (k, e); 1422 ($1/2$) (e); 1615 (2) (e); 1660 (3b) (e); 2933 (0) (q, p, o, k, e); 2998 (2) (q, o, k, e); 3205 ($1/2?$) (k); 3355 ($1/2?$) (k).

THATTE und JOGLEKAR gaben an: $\Delta\nu = 377$ (0), 569 (1), 868 (3), 1400 (1), 1608 (1b), 2940 (2), 3375 (?); dieser Befund weicht von dem unseren merklich ab.

Am Kristallpulver wurden gemessen: Mit Apparatur F_1 , Pl. 337, $t=48$; Pl. 358, $t=60$; Pl. 372, $t=104$. Mit Apparatur F_2 , Pl. 88, $t=50$; Pl. 89, $t=99$. Ergebnis in Tabelle 1.

Endlich wurden in der Normalapparatur die Spektren von Lösungen ermittelt, und zwar:

a) Wässrige Lösung: 2.5 g in 1.7 cm³ H_2O ; Pl. 2900, m. F., $t=18$; Pl. 2901, Sp. 0.04, m. F., $t=24$.

b) Alkoholische Lösung: 3 g in 6.5 cm³ $H_5C_2 \cdot OH$; Pl. 2902, m. F., $t=14$. Ergebnisse in Tabelle 1.

3. Propionamid $H_5C_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (Kahlbaum). Zweimalige Sublimation (0.01 mm, 100° bis 110° Lufttemperatur). Kp. 81° (Lit. 79°). An der Schmelze (bei $\theta=85^\circ$ in H_2 -Atmosphäre) wurden m. F. C vier Aufnahmen unter variierten Versuchsbedingungen gemacht. Pl. 2693, 2694, 2699, 2702, $t=4$ bis 13; Ugd s.st., Sp schwach und diffus. Verbesserungen gegenüber den seinerzeitigen Aufnahmen Pl. 1305, m. F., und 1306, o. F. wurden nicht erzielt; die durch Mittelung auftretenden Unterschiede gegen früher sind nur gering.

Kristallpulver: Apparatur F_1 , Pl. 350, $t=56$; Apparatur F_2 , Pl. 91, $t=72$. Ergebnisse: Vgl. Tabelle 2.

4. *n*-Butyramid $H_7C_3 \cdot CO \cdot NH_2$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Sublimation im Hochvakuum (0.05 mm, 110°); Fp. 116.5° (Lit. 115°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 , Pl. 386 und 387, $t=56$ und 120; F_2 , Pl. 92, $t=80$.

$\Delta\nu = 618$ ($1/2$) (e); 650 ($1/2$) (e); 755 (1) (e); 870 (2b) (e); 917 ($1/2$) (e); 1020 (3b) (e); 1043 (3b) (e); 1149 (4) (k, e); 1297 ($1/2$ b) (k, e); 1346 ($1/2$ b) (k); 1430 (3b) (k, e); 1582 (2b) (k, e); 1673 (1) (e); 2671 (0) (k); 2740 ($1/2$) (k); 2828 (00) (k); 2873 (3) (k); 2906 (5b) (k, e); 2931 (4b) (k, e); 2960 (2b) (k, e); 3167 (1b) (k, e); 3262 ($1/2$) (k); 3325 (1b) (k).

5. *i*-Butyramid $(H_3C)_2HC \cdot CO \cdot NH_2$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Sublimation im Hochvakuum (0.02 mm, 105° bis 110°). Fp. 128° (Lit. 128°). Aufnahme am Kristallpulver: F_1 , Pl. 352, $t=61$.

$\Delta\nu = 783$ (3), 911 ($1/2$), 952 ($1/2$ b), 1095 ($1/2$ b), 1148 (2), 1300 ($1/2$ b), 1444 ($1/2$ sb), 1576 (0b), 1636 (00?), 2922 (2), 2971 (2), 3147 (00), 3337 (0).

6. *n*-Valeramid $H_9C_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (Kahlbaum). Zweimalige Sublimation im Hochvakuum (0.015 mm, 110° bis 140°). Fp. 114° bis 116° (Lit. 114° bis 116°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 , Pl. 360, $t=55$; F_2 , Pl. 99, $t=63$.

$\lambda\nu = 509$ (00) (e); 607 (00) (e); 824 (0) (e); 907 ($1/2$) (e); 1071 (00) (e); 1150 (3) (k, e); 1302 (2) (k, e); 1446 (3 b) (k, e); 1587 (2 b) (e); 1686 (1) (e); 2740 (0) (k); 2872 (4) (k, e); 2920 (5) (k, e); 3172 ($1/2$) (k); 3324 (0) (k).

7. Harnstoff $H_2N \cdot CO \cdot NH_2$ (Merck). Zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol mit Aktivkohle. Fp. 135° (Lit. 133°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 , Pl. 393, $t=132$; F_2 , Pl. 129 und 130, $t=30$ und 48.

Ergebnisse: Vgl. Tabelle 3.

8. Guanidinhydrochlorid $CN_3H_5 \cdot HCl$ (Fraenkel-Landau). Zweimal umkristallisiert aus Alkohol und Aktivkohle. Für die wässrige Lösung wurden 3.2 g in $2\text{ cm}^3 H_2O$ gelöst, mit Aktivkohle in der üblichen Weise behandelt und filtriert.

Aufnahmen an der wässrigen Lösung: Pl. 3936, m. F., $t=8$; Pl. 3938, m. F., Sp. 0.04 mm, $t=9$; Pl. 2939, m. F. C, $t=5$. Ferner wurde analog wie im Falle des Formamids zur Sicherung der Lage der NH_2 -Frequenzen eine Aufnahme mit Hgk-Erregung unter Wegfilterung des blauen Triplets durchgeführt. Ergebnis:

$\lambda\nu = 375$ (0??) (\pm e); 526 (3 b) (k, f, e, c); 587 (0) (k, e); 1008 (7) (k, i, g, f, e); 1042 (0?) (e); 1483 (0??) (k); 1554 ($1/2$ b) (e); 1644 (0 b) (e); 3250 (1 s b) (k, e); 3360 (3 s s b) (k, e).

Die Frequenzen der NH -Banden sind wieder der Aufnahme mit weggefiltertem Triplett entnommen; sie bilden eine Art unsymmetrische BJERRUM-Bande, die bei 3180 beginnend, langsam zu einem flachen Maximum bei 3250 ansteigt, dann schnell bis 3275 abfällt, bei 3300 wieder zu steigen beginnt, bei 3360 ein stärkeres Maximum erreicht und dann langsam bis etwa 3470 abfällt.

Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 , Pl. 406, $t=98$; F_2 , Pl. 144, $t=60$. Ergebnis in Tabelle 4.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 105: Stickstoffkörper. XV: Alkylierte Säureamide.

Von

K. W. F. Kohlrausch und R. Seka.

(195. Mitteilung aus dem Physikalischen und organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 39.)

Es werden die RAMAN-Spektren der folgenden *N*-alkylierten Säureamide mitgeteilt: Methyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butyl-, Dimethylacetamid (alle flüssig); *N,N'*-Dimethyl- und Diäthyl-, sowie asymmetrischer *N*-Diäthyl-harnstoff (alle kristallisiert). Die *N*-alkylierten Acetamide weisen entgegen dem Befund anderer Autoren eine *NH*-Valenzfrequenz normaler Intensität auf. Aus dem Umstand, daß die Monoalkylierung genügt, um die Spektren der Amide ebenso zu vereinfachen wie bei *N*-Dialkylierung, wird geschlossen, daß die bei den Säureamiden auftretenden spektralen Komplikationen nicht auf Enolisierung, d. h. auf die Bildung spektral merkbarer Mengen der Imidohydrinform zurückzuführen sein dürften.

Die präparative Darstellung der hier zu besprechenden *N*-alkylierten Amide, die Aufnahmebedingungen und die zahlenmäßigen Ver-

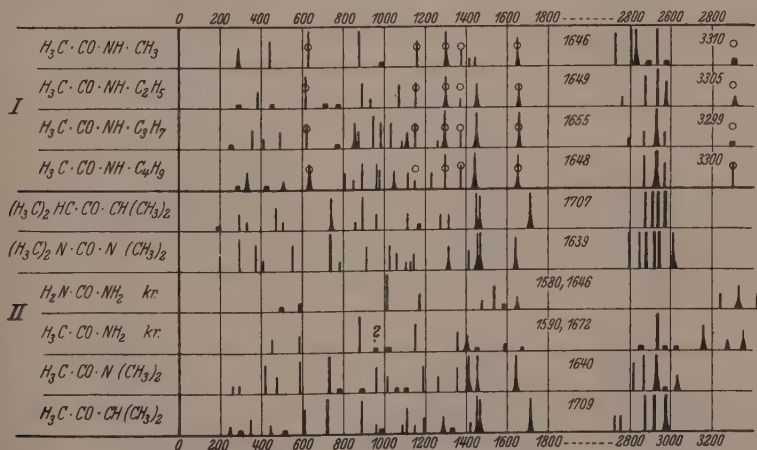


Fig. 1. In Feld I: RAMAN-Spektren von *N*-monoalkylierten Acetamiden. In Feld II: *N*-dimethylierte Amide im Vergleich mit den strukturgleichen Ketonen und den nicht methylierten Amiden.

suchsergebnisse sind im Anhang zusammengestellt. Die für die Diskussion wichtigsten Spektren sind in Fig. 1 graphisch wiedergegeben.

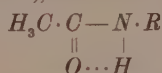
Die im Feld I von Fig. 1 lagenkonstanten (d. h. von der Länge der Kette R in $H_3C \cdot CO \cdot NH \cdot R$ unabhängigen) Linien sind, abgesehen von den uninteressanten Frequenzen um 1440 und 2900 cm^{-1} , mit \circ gekennzeichnet. Ihre Einzel- und Mittelwerte sind:

Für $R = CH_3$	629 (5)	1160 (3)	1300 (5b)	1369 (2)	1646 (3b)	3310 ($1/2$)
C_2H_5	616 (4)	1149 (3)	1295 (4b)	1370 (1)	1649 (3b)	3305 (1b)
C_3H_7n	618 (3)	1153 (3)	1296 (6b)	1373 (2)	1655 (5b)	3299 (00)
C_4H_9n	639 (3b)	1142 (1)	1295 (6)	1372 (3)	1648 (4b)	3300 (3)
Mittel:	626	1151	1297	1371	1650	3304.

Dazu führen wir im einzelnen aus:

A. Die für die NH - und CO -Bindung charakteristischen Frequenzen.

FREYMANN und FREYMANN¹⁾ glaubten aus ihren Beobachtungen an N - n -Butylacetamid auf das Fehlen der NH -Valenzfrequenz und damit auf die Bildung eines „inneren Chelates“



schließen zu dürfen. Ganz abgesehen davon, daß ein solches „inneres Chelat“, bei dem ein gespannter Viererring durch die verhältnismäßig leicht zerreißbare H -Brücke zusammengehalten werden soll, wenig glaubwürdig sein dürfte, trifft die experimentelle Aussage, die die Veranlassung zu dieser Neuformulierung gegeben hat, gar nicht zu. Der negative Befund der französischen Autoren scheint vielmehr auf der geringen Qualität (starker Untergrund, vgl. die Registrierkurve in Fig. 3 der zitierten Abhandlung) ihrer RAMAN-Aufnahmen zu beruhen. In unseren Spektren ist die NH -Frequenz stets vorhanden und zwar, wenn die Aufnahme nur hinreichend untergrundfrei ist, mit durchaus normaler Intensität.

Ihr Frequenzwert ist etwas niedriger als jener, der in anderen Fällen an der Imidgruppe $>NH$ beobachtet wird:

In $H_3C \cdot HN \cdot CO \cdot OR$ (N -Methylcarbaminsäureester ²⁾)	ω (NH) = 3344
In $R \cdot C(:NH) \cdot OR'$ (Alkylimidoäther ³⁾) im Mittel	ω (NH) = 3332
In $R \cdot NH \cdot R$ (Dialkylamin ⁴⁾) „ „	ω (NH) = 3333
In $H_3C \cdot CO \cdot NH \cdot R'$ (N -Alkylacetamid) „ „	$\omega_0(NH)$ = 3304

¹⁾ M. und R. FREYMANN, J. Physique Radium **7** (1936) 506.

²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. **70** (1937) 226.

³⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 72.

⁴⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **68** (1936) 349.

Die Kenntnis dieses Wertes ω_0 gibt Gelegenheit zur neuerlichen Feststellung, daß beim Übergang zum nicht alkylierten Säureamid sich irgend etwas Neues ereignet: Denn würde dabei die NH -Gruppe in eine reguläre NH_2 -Gruppe übergehen, dann müßte die letztere ganz andere Frequenzwerte aufweisen, als in Wirklichkeit auftreten. Nach einer für die vorliegenden Zwecke völlig hinreichenden Überschlagsrechnung (S.R.E. I. S. 185) wären die Frequenzen:

Für die symmetrische Valenzschwingung (polarisierte, kräftige Linie):

$$\omega_s = \omega_0 [1 - m \cos \alpha / 2 \cdot (M + m)];$$

für die antisymmetrische Valenzschwingung (depolarisierte, schwache Linie):

$$\omega_{as} = \omega_0 [1 + m \cos \alpha / 2 \cdot (M + m)].$$

Daraus erhält man mit $\alpha = 110^\circ$ (Valenzwinkel), $m(H) = 1$; $M(N) = 14$, $\omega_0 = 3304$ als Erwartung:

$$\omega_s \simeq 3270 \text{ (st)}; \quad \omega_{as} \simeq 3350 \text{ (s)},$$

während im Säureamid (Mitteilung 104) beobachtet wurde:

$$3160 \text{ (m)}; \quad 3330 \text{ (m)}.$$

Der beobachtete Frequenzabstand von 170 cm^{-1} ist mehr als doppelt so groß, wie der für den Normalfall zu erwartende von 80 cm^{-1} ; es ist also nicht angängig, diese beiden Frequenzen der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung einer NH_2 -Gruppe mit gleichartigen NH -Bindungen zuzuordnen, es sei denn, daß man sich für sie mit dem höchst unwahrscheinlichen Wert von ungefähr 40° für den Valenzwinkel abfindet.

Das Wesentlichste aber, was man aus der Einfachheit der Spektren (Feld I, Fig. 1) in dem für die CO - und NH -Bindung zuständigen Frequenzgebiet folgern muß, ist die eigenartige Aussage, daß man es bei den monoalkylierten Säureamiden offenbar nur mit einer einzigen Molekülform zu tun hat; denn es tritt weder eine Verdopplung der CO - noch der NH -Frequenzen auf.

Daß bei vollständiger Alkylierung eines Säureamids, also bei Entfernung aller NH -Bindungen, die Ursache für alle im Amid selbst beobachteten spektralen Komplikationen beseitigt wird, wird man dann erwarten, wenn man letztere zur Gänze auf die Eigenart des Carbonamid-Wasserstoffes zurückführt, also etwa auf seine Be-

fähigung, sei es zur Abwanderung (Tautomerie), sei es zur Bildung von *H*-Brücken. Wie Feld II der Fig. 1 zeigt, wird diese Erwartung erfüllt und damit die Richtigkeit der ihr zugrunde gelegten Auffassung gestützt: Zum Unterschied von Harnstoff und Acetamid zeigen die Spektren von Tetramethylharnstoff¹⁾ und *N*-Dimethylacetamid nur mehr eine *CO*-Frequenz und auch im übrigen denselben spektralen Typus wie die in der Struktur eindeutigen Ketone mit gleicher Kette.

Man könnte nun an der Schlüssigkeit des eben Gesagten wieder irre werden, wenn man die Erfahrung macht, daß ganz die gleiche spektrale Vereinfachung, die durch vollständige Alkylierung erreicht wird, bei den Acetamiden²⁾ schon durch Monoalkylierung der *NH*₂-Gruppe erzielt werden kann, wie der Vergleich der Felder I und II in Fig. 1 zeigt. Allerdings ist dazu einschränkend zu bemerken, daß dies einen Widerspruch mit sonstigen Erfahrungen zunächst nur in bezug auf den Enolisierungsmechanismus bedeutet: Bei enolisierenden Molekülen, wie Acetessigester, Acetylaceton, β -Amino-croton-säure-ester, β -Amino-äthyliden-aceton genügt die Monoalkylierung¹⁾ der in Frage kommenden *CH*₂- oder *NH*₂-Gruppe nicht zur Unterbindung der von der *H*-Wanderung abhängigen Enolisierung. Aus diesem Grunde glauben wir jetzt nicht mehr, daß an den spektral beobachtbaren Anomalien der Säureamide Tautomerie, also die Imidohydrin-form III (bzw. VI), irgendwie beteiligt ist.

Was dagegen den Mechanismus der durch *H*-Brücken bewirkten Assoziation, insbesondere also den der *N—H—O*- oder *N—H—N*-Brücken anbelangt, so ist darüber noch wenig bekannt. Die Möglichkeit, daß in diesem Mechanismus die vollständige *NH*₂-Gruppe eine ganz andere Rolle spielt als die alkylierte Gruppe *NHR*, ist solange nicht auszuschließen, als nicht das Gegenteil bewiesen wird. Dies besagt natürlich nicht, daß nicht auch die alkylierten Acetamide polymerisiert sein können, sondern nur, daß dies nicht mit Hilfe von *H*-Brücken erfolgt. Aber wie dem auch sei, ohne weiteres experimentelles Material wird man zu keinen endgültigen Schlüssen kommen können.

1) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, loc. cit.

2) Vielleicht auch beim *N,N'*-dialkylierten Harnstoff, doch sind in diesen Fällen die Spektren (Anhang) viel weniger vollständig und überzeugend; auch die Diskussion des Spektrums vom asymmetrischen Diäthylharnstoff möchten wir vorläufig zurückstellen und ergänzende Beobachtungen abwarten.

B. Das Kettenspektrum.

Begreiflicherweise möchte man gern außer den in Abschnitt A besprochenen charakteristischen Frequenzen der CO - und NH -Bindung auch das restliche Spektrum, also insbesondere das Kettenspektrum (das wäre, wenn man von der CO -Frequenz absieht, das Frequenzgebiet unter etwa 1100 cm^{-1}) zur Entscheidung irgendwelcher Fragen

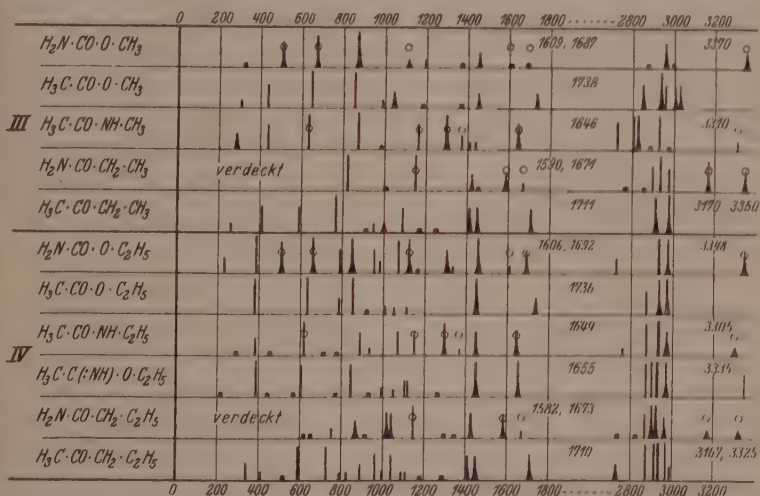


Fig. 2. Nr. 1 und 6: Carbinaminsäureester; Nr. 2 und 7: Essigsäureester; Nr. 3 und 8: N -Alkylacetamid; Nr. 9: Acetimidoäthylester; Nr. 4 und 10: Säureamide. Nr. 5 und 11: Methylketone.

heranziehen. Z. B. läge doch im gegebenen Zusammenhang sicherlich die Frage sehr nahe, ob man denn nicht die beiden Formen



auch an den Eigenheiten des Kettenspektrums erkennen und dadurch weitere Aussagen über ihr Fehlen oder Vorhandensein gewinnen könne.

Grundsätzlich müßte dies allerdings möglich sein. Doch ist, wie nun gezeigt werden soll, der spektrale Unterschied solcher in der Kette strukturähnlicher Formen nur ein quantitativer und unsere

Kenntnisse reichen heute noch nicht hin, daraus allein einigermaßen gesicherte Schlüsse zu ziehen.

Die einschlägigen Verhältnisse seien an Hand der Fig. 2 kurz besprochen. In den Feldern III und IV sind die Spektren von Molekülen eingetragen, die in chemischer Hinsicht zwar recht verschieden, in mechanischer Hinsicht aber recht ähnlich sind; denn sie bestehen aus den gleichartigen Ketten $X \cdot C(:Y) \cdot Z \cdot R$, in denen nur die fast gleich schweren Kettenglieder X , Y , Z (C , N , O) untereinander vertauscht sind. Es wurden nur die niedersten Homologen ($R = CH_3$ in Feld III, $R = C_2H_5$ in Feld IV) eingetragen, da mit zunehmender Länge von R die geringen spektralen Unterschiede des Kettenspektrums noch mehr verwischt werden. Die in Mitteilung 103, 104, 105 als lagenkonstant und für die betreffende Molekülklasse als charakteristisch erkannten Linien sind wieder durch Ringelung gekennzeichnet.

Insbesondere im Feld III ist die Gleichartigkeit der Spektren im Bereich unter 1100 cm^{-1} in die Augen springend. Ohne zusätzliche Erfahrungen wäre es nicht möglich, an diesem Teil eines der Spektren zu erkennen, zu welcher der Molekülformen es gehört. An einem mit der oben gestellten Frage ähnlichen Fall des Feldes IV kann man die Schwierigkeit solcher Aufgaben unmittelbar ersichtlich machen. Man vergleiche die Kettenspektren der beiden isomeren Moleküle Nr. 8 und 9; bei ihnen ist sogar die Doppelbindungsfrequenz praktisch gleich, so daß wiederum das Kettenspektrum allein eine Zuordnung zur Molekülform nicht ermöglicht. Dagegen kann man bei Spektrum Nr. 3 mit Hilfe der (nicht zum Kettenspektrum gehörigen) XH -Frequenzen eindeutig entscheiden, daß es nicht zu einem Imidoäther, sondern zu einem alkylierten Amid gehört: Die Gruppierung der CH -Frequenzen um 2900 ist so charakteristisch für die N -substituierende Methylgruppe, daß im Verein mit dem Auftreten einer NH -Frequenz auf das Vorliegen der Gruppe $NH \cdot CH_3$ und damit auf die Konfiguration des ganzen Moleküles geschlossen werden kann.

Anhang.

Die Darstellung der verschiedenen N -Alkylacetamide erfolgte nach folgendem allgemeinen Verfahren: Ein Gemisch bestehend aus reinstem Essigsäuremethylester und ungefähr der doppelten berechneten Menge der reinsten wasserfreien Amine wurde im zugeschmolzenen Bombenrohr 4 Monate stehengelassen. Das Öffnen derselben erfolgt bei den leichtflüchtigen Aminen unter entsprechender

Kühlung. Die Zerlegung des Reaktionsproduktes und die Isolierung der Amide wurde durch mehrfache fraktionierte Vakuumdestillation erreicht.

1. *N*-Methylacetamid (Essigsäuremethylamid) BEILSTEIN IV, 58; Erg.-Bd. IV, 329. Reinigung durch zweimalige Vakuumdestillation. Fp. 28.8° (Lit. Fp. 28°); Kp.₁₄ 94.5° bis 95° (Lit. Kp.₇₆₀ 206°). Aufnahme auf Pl. Nr. 2592 und 2609, m. F., $t=14$ und 24; Pl. 2593 und 2607, o. F., $t=9$; $\theta=45^{\circ}$; die Aufnahmen ohne Filterung des Lichtes geben überstarken Untergrund im blauen Teil. Zahl der Streulinien $n=31$. Ergebnis:

$\Delta\nu=284$ (2b) ($\pm e$); 440 (3) ($k, \pm e$); 629 (5) (k, i, f, e, c); 877 (7) (k, f, e); 985 (00) ($e?$); 1160 (3) (k, e); 1300 (5b) (k, e); 1369 (2) (e); 1413 (1) (e); 1441 (1) (e); 1646 ± 12 (3b) (e); 2725 (4) (k); 2803 (7) (k); 2826 (5b) (k); 2893 (0) ($e?$); 2937 (5) (q, p, o, e); 2980 (00) (e); 3310 ($1/2$) (e).

Gegenüber einer früheren¹⁾ Aufnahme an dieser Substanz (hergestellt aus Methylamin und Essigsäureanhydrid) ergeben sich merkliche Unterschiede; die dort gemessenen Frequenzen 660 (1), 914 (4), 1001 (4), 1464 (2) fehlen jetzt und an Stelle der dort nur schwachen CO-Frequenz 1631 (00) wird jetzt 1646 (3b) gemessen. Der Verdacht, daß die damals verwendete Substanz nicht rein war und sich bei Belichtung zersetzte, erscheint also bestätigt.

2. *N*-Äthylacetamid (Essigsäureäthylamid). Der Vollständigkeit halber wird dieses schon an anderer Stelle²⁾ veröffentlichte Spektrum hier übernommen:

$\Delta\nu=290$ ($1/2$) (e); 381 (2) (e, c); 455 (0) (e); 616 (4) (k, e, c); 710 (0) (e); 777 ($1/2$) (e); 890 (3) (k, e); 936 (1) (k, e); 1072 (3) (k, e); 1149 (3) (k, e); 1295 (4b) (k, i, e); 1370 (1) (k, e); 1448 (3b) (k, e); 1649 ± 9 (3b) (e); 1731 (0) ($e?$); 2761 (1) (k); 2876 (4) (k, e); 2934 (8) (q, o, k, i, e); 2974 (3b) (q, k, e); 3305 (1b) (q, k).

3. *N-n*-Propylacetamid (Essigsäure-*n*-propylamid). BEILSTEIN IV, 142, Erg.-Bd. IV keine weiteren Daten. Die Reinigung erfolgte Anfangs durch Vakuumdestillation; als aber die ersten Aufnahmen trotz konstant liegendem Siedepunkt unbefriedigend ausfielen, wurde das Amid einer ungefähr 1 Monat dauernden Behandlung mit Tierkohle im verschmolzenen Rohr unterworfen und hierauf wiederholt im Hochvakuum destilliert. Kp.₁₄ 108° bis 109° [Lit.³⁾ Kp.₇₆₀ 222° bis 225° , 225°]; $n_D^{24.2}=1.4355$ [Lit.¹⁾ $n_{H_2O}^{20.4}=1.43756$]. Aufnahmen: Pl. Nr. 2557 und 2653, m. F., $t=14$; Pl. 2654, o. F., $t=9$; *Ugd* m., *Sp* st.; $n=45$.

$\Delta\nu=248$ ($1/2$ b) (e); 354 (2) (k, e, c); 411 (1) (e); 493 (2) (e); 618 (3) (k, f, e, c); 769 (0) ($e?$); 855 (3b) (k, e); 877 (2) (e); 943 (4) (k, e); 981 (3) (e); 1028 (3) (k, e); 1083 (1) (k, e); 1105 (2) (e); 1153 (3) (k, e); 1259 (1) (e); 1296 (6b) (k, e); 1373 (2) (k, e); 1448 (6b) (k, e); 1655 ± 15 (5b) (e); 2795 (1) (k, e); 2872 (2) (k); 2932 (6b) (q, o, k, e); 2969 (1) (q, k, e); 3274 (00) ($k?$); 3299 (00) (k).

4. *N-n*-Butylacetamid (Essigsäure-*n*-butylamid). (Im Beilstein noch nicht beschrieben.) Auch hier gab das durch Vakuumdestillation gewonnene, konstant und einheitlich siedende Amid anfangs wegen starken kontinuierlichen Unter-

1) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, loc. cit. 2) K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, loc. cit. 3) H. O. NICHOLAS und J. L. E. ERICKSON, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 2174. J. L. E. ERICKSON, Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926) 2667.

grundes nur wenig befriedigende RAMAN-Spektren. Die Verhältnisse verbesserten sich merklich nach einer längeren Behandlung mit Tierkohle und wiederholter Hochvakuumdestillation. Kp.₁₄ 117·5° [Lit.¹⁾ Kp. 229°]; $n_{D,19.8}=1.4406$. Aufnahmen: Pl. 2555 und 2560, m. F., $t=14$; *Ugd* s. st., neuerliche Reinigung der Substanz. Pl. 2579, m. F., $t=14$, *Ugd* s.; Pl. 2580 und 2583, o. F., $t=9$; *Ugd* st.: $n=44$.

$\Delta\nu = 283$ ($1/2$) (*e*); 332 (2b) ($\pm e$); 423 ($1/2$) (*e, c*); 502 (1b) (*e, c*); 639 (3b) (*e, c*); 802 (2) (*e*); 846 (1) (*e*); 892 (3) (*k, e*); 960 (3) (*k, e*); 978 (2) (*k, e*); 1045 (2b) (*e*); 1115 (2) (*e*); 1142 (1) (*k, e*); 1224 (2) (*k, e*); 1295 (6) (*k, e*); 1372 (3) (*k, e*); 1440 (6b) (*k, e*); 1648 ± 6 (4b) (*e*); 2870 (4) (*p, k, e*); 2930 (8b) (*q, k, e*); 2969 (3) (*q, p, k, e*); 3300 (3) (*q, k, i, e*).

M. und R. FREYMAN²⁾ fanden folgende Frequenzen: 613 (m.), 897 (m.), 975 (m.), 1051 (s.), 1293 (m.), 1360 (s.), 1452 (m.), 1511 (s.), 1647 (m.), 2860 (st.), 2926 (st.).

5. *N*-Dimethylacetamid (Essigsäuredimethylamid). BEILSTEIN IV, 59; Erg.-Bd. IV keine neueren Daten. Reinigung durch dreimalige Vakuumdestillation. Kp.₁₂ 54° bis 55° (Lit. Kp.₃₂ 83° bis 84°, Kp.₇₅₄ 165·5°), $n_{D,21.8}=1.4363$ (Lit. $n_{D,22.5}=1.43708$; $n_{D,25}=1.4351$)³⁾. Aufnahmen: Pl. 2562, m. F., $t=14$; Pl. 2563, m. F. C., $t=9$; *Ugd* m., *Sp* st.; $n=53$.

$\Delta\nu = 262$ (1) (*e?*); 299 (1) (*e?*); 420 (3) (*k, f, e, c*); 469 (2) (*k, \pm e*); 588 (4) (*k, f, \pm e, c*); 733 (12) (*k, i, g, f, \pm e, c*); 778 (0) (*e*); 896 (0) (*k, e*); 958 (3) (*k, e*); 1014 (2) (*k, e*); 1058 ($1/2$) (*e*); 1106 ($1/2$) (*e*); 1186 (3) (*k, e*); 1258 (2) (*k, e*); 1352 (3) (*k, e*); 1412 (7b) (*k, e*); 1452 (7b) (*k, e*); 1640 ± 11 (6b) (*f, e*); 2816 (3) (*k*); 2864 (5) (*k, e*); 2930 (10b) (*q, p, k, i, e*); 2971 ($1/2$) (*e?*); 3027 (2b) (*q, k*).

Auch diese Messung stellt eine Wiederholung früherer Beobachtungen²⁾ dar; sie wurde durchgeführt, weil das Spektrum der damals aus Essigsäureanhydrid und Dimethylamin hergestellten Substanz in sich widerspruchsvoll war. In der Tat enthalten die jetzigen Aufnahmen trotz verbesserter Qualität die seinerzeit gefundenen Linien $\Delta\nu=870$ (4), 1501 (2), 1606 (3), 1717 (2) nicht.

Die drei nachfolgenden Substanzen wurden im kristallinen Zustand spektroskopiert (Festkörperapparatur, Aufstrahlungsmethode); die Ergebnisse sind jedoch wegen des geringen Streuvermögens einerseits, wegen Auftreten von Untergrund andererseits recht unbefriedigend und unvollständig.

6. *N-N'*-Dimethylharnstoff (Kohlensäure-bis-methylamid). BEILSTEIN IV, 65; Erg.-Bd. IV, 331. Das Kahlbaum-Präparat wurde im Vakuum bei mäßig erhöhter Temperatur scharf vorgetrocknet und durch fünfmalige Hochvakuumsublimation gereinigt. Fp. 103·5° (Lit. 102·5°, 106°). Aufnahme Pl. F₁ 278, $t=96$ Stunden; *Hge*-Erregung.

$\Delta\nu = 504$ (1), 544 (1), 614 ($1/2$), 865 ($1/2$), 928 (3), 1177 (1), 1422 (1), 1630 (0), 2893 (00), 3155 (00).

1) K. V. AUWERS, Z. physik. Chem. (A) 147 (1930) 436. 2) K. F. W. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, loc. cit. 3) J. R. RUHOFF und E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 401.

7. *N-N'*-Diäthylharnstoff (Kohlensäure-bis-äthylamid). BEILSTEIN IV, 115; Erg.-Bd. IV, 353. Nach analoger Trocknung wurde das Kahlbaum-Präparat zuerst durch Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin (Sdp. 75° bis 79°) zu reinigen versucht und, da dies spektroskopisch nur geringen Erfolg hatte, noch viermal im Hochvakuum sublimiert. Fp. 112·5° (Lit. 112·5°). Aufnahmen: Pl. F_1 267, $t=49$, Pl. F_1 270, $t=72$. Hg ϵ -Erregung.

$\Delta\nu = 713$ (1), 930 (2), 994 (1), 1023 (1), 1084 (3), 1158 (2), 1452 (3), 2879 (1), 2933 (1), 2973 ($1/2$), 3325 (00).

8. Asymmetrischer *N*-Diäthylharnstoff (Kohlensäure-amid-diäthylamid) (Fraenkel-Landau). BEILSTEIN IV, 120. Zweimal aus Äther mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 71° (Lit. 70°); Pl. F_1 414, $t=120$; Pl. F_2 154 und 146, $t=48$ und 72.

$\Delta\nu = 743$ (2) (f, e); 974 (1) (k, e); 1058 (3) (k, e); 1140 (0) ($k?$); 1212 (00) (e); 1309 (0) (e); 1370 (0) (e); 1447 (2b) (k, e); 1575 ($1/2$) (k, e); 2878 (2b) (k, e); 2928 (4) (k, i, e); 2966 (4) (k, i, e); 3230 (0) (k, e); 3303 (00) (k); 3408 (0) (k, e).

Bei Hg k -Erregung (Apparatur F_2) starker Fluoreszenzuntergrund im violetten Spektralteil.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 106: Stickstoffkörper. XVI: Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminen (1. Mitteilung).

Von

L. Kahovec.

(196. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

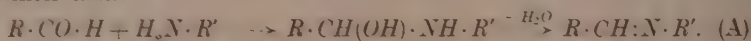
(Eingegangen am 1. 6. 39.)

Es wird die Darstellung einiger Vertreter der *N*-Methyl-alkylden-amine $H_3C:N:CH \cdot R$ (mit $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7n, C_3H_7i$) sowie der *N*-Trialkyl-trimethylen-triamine $(RN:CH_2)_3$ (mit $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7n, C_3H_7i, C_4H_9n, C_4H_9i, C_5H_{11i}$) beschrieben und die Struktur dieser beiden Körperklassen an Hand ihrer RAMAN-Spektren diskutiert. Speziell über die ungesättigten SCHIFFSchen Basen kann ausgesagt werden, daß von den beiden möglichen stereoisomeren Formen nur eine, wahrscheinlich die trans-Form realisiert ist, daß sie nicht enolisieren zu $R \cdot HN \cdot HC:CH \cdot R'$ und daß die bei der Darstellung entstehenden hochsiedenden Nebenprodukte ebenfalls ungesättigt sind.

Einleitung.

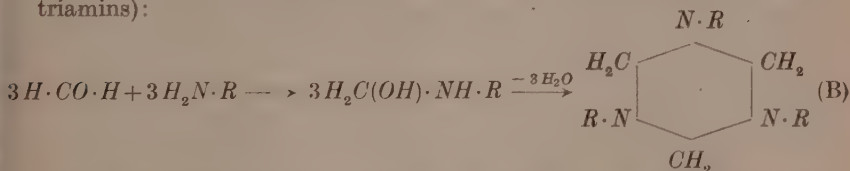
Die vorliegende Abhandlung ist der erste Beitrag zu einer geplanten größeren Versuchsreihe, die die Verwendung des RAMAN-Effektes zur näheren Untersuchung der aus Aldehyden und Aminen sich bildenden Kondensationsprodukte zum Ziele hat. Zunächst sollen die aliphatischen Aldehyde und primären aliphatischen Amine herangezogen werden.

Acetaldehyd und seine höheren Homologen reagieren mit primären Aminen in der Hauptsache so, daß je ein Molekül des Aldehyds und desamins unter Wasserabspaltung zu den *N*-alkylierten Aldehydimiden (SCHIFFSche Basen) zusammentreten, wobei als Zwischenprodukte die entsprechenden 1.1-Aminoalkohole anzunehmen sind:

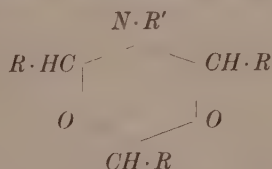


Neben den Aldehydimiden erhält man zumeist auch noch höhermolekulare Nebenprodukte, deren Ausbeute außer von den Versuchsbedingungen noch von der Kettenlänge des Aldehyds abhängt, indem die niederen Aldehyde mehr Polymerisationsprodukte liefern als die höheren.

Von diesem Gesichtspunkt aus ist auch das Verhalten des Formaldehyds zu verstehen. Dieser gibt mit den Aminen beständige 1,1-Aminoalkohole, die erst bei Behandlung mit Alkali Wasser abspalten; die dabei entstehenden einfachen, nicht faßbaren Formaldehydimide kondensieren sich unter diesen Bedingungen sofort zu den *N*-Alkylderivaten des Hexahydro-1,3,5-Triazins (Trimethylen-triamins):



Während in diesen Kondensationsprodukten Aldehyd und Amin im Verhältnis 1:1 enthalten sind, wurden von BERGMANN und MICKLEY¹⁾ Verbindungen dargestellt, in welchen auf ein Molekül Amin 3 Moleküle Aldehyd kommen und die vermutlich der Formel



entsprechen. Isomere, die nach dieser Formel möglich wären, wurden jedoch nicht beobachtet.

Was die SCHIFFSchen Basen A anbelangt, so wäre bei ihnen die Möglichkeit vorhanden, daß sie unter Verschiebung der Doppelbindung in die tautomere Enaminform übergehen:



Nach v. AUWERS und WUNDERLING²⁾ zeigen jedoch die sich von gewöhnlichen aliphatischen Aldehyden ableitenden Aldehydimide keine Neigung zu dieser Umlagerung. Sie liegen als Aldimide vor und betätigen sich nur bei gewissen Umsetzungen in der Enaminform; so ist es z. B. nach WEGLER und RUZICKA³⁾ wahrscheinlich, daß die Racemisierung optisch aktiver SCHIFFScher Basen über die Enaminform verläuft.

¹⁾ M. BERGMANN und A. MICKLEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 662.

²⁾ K. v. AUWERS und H. WUNDERLING, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 77.

³⁾ R. WEGLER und A. RUZICKA, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1059.

Über die der Stereoisomerie von Oximen entsprechende Cis-Trans-Isomerie von Aldehydimiden ist in der aliphatischen Reihe nichts bekannt.

Bezüglich der Formaldehyd-Kondensationsprodukte B sei noch erwähnt, daß sich die normalen Hydrojodide des Trimethyl- und Triäthyl-trimethylen-triamins beim Erhitzen in isomere Salze umlagern, die sich wahrscheinlich von den entsprechenden quartären Basen $C_6H_{16}N_3OH$ bzw. $C_9H_{22}N_3OH$ ableiten¹⁾.

Im folgenden werden die RAMAN-Spektren vor allem der Hauptprodukte der Kondensation von: A. Methylamin einerseits mit Acet-, Propyl-, *n*-Butyl-, *i*-Butyl-Aldehyd andererseits und B. von Formaldehyd einerseits mit Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, *i*-Propyl-, *n*-Butyl-, *i*-Butyl-, *i*-Amyl-Amin andererseits, also der einfachsten Vertreter der SCHIFFSchen Basen (A) bzw. der Trialkyl-trimethylen-triamine (B) mitgeteilt und besprochen. Anderweitige Beobachtungen über diesen Gegenstand liegen bisher nicht vor.

Die Herstellung der Substanzen.

A. Von den hier untersuchten Aldehydimiden ist meines Wissens nur das *N*-Methyl-Isobutyliden-amin in der Literatur beschrieben²⁾. Zur Darstellung dieser SCHIFFSchen Basen wurden die entsprechenden frisch destillierten Aldehyde allmählich und unter Kühlung zu einer 33 %igen wässerigen Methylaminlösung hinzugefügt. Das Methylamin wurde in geringem Überschuß angewendet, um sicher zu sein, daß die entstehenden Basen, welche nur wenig höher als die entsprechenden Aldehyde siedend, frei von diesen sind. Durch Zusatz von festem Alkali zur Reaktionsflüssigkeit (Kühlung!) wurden die Basen abgeschieden, hierauf von der wässerigen Schicht abgetrennt und nach dem Trocknen mit Ätzkali noch dreimal bei herrschendem Druck destilliert. Nur bei Herstellung des niedersten Homologen, des *N*-Methyl-äthyliden-amins, mußte an Stelle von Ätzkali Kaliumcarbonat verwendet werden, da sonst vorwiegend Polymerisationsprodukte entstanden.

Im folgenden sind die Siedepunkte und Brechungsexponenten (soweit deren Bestimmung möglich war) der untersuchten SCHIFFSchen Basen zusammengestellt:

¹⁾ A. EINHORN und A. PRETTNER, Liebigs Ann. Chem. **334** (1904) 210.

²⁾ R. STOERMER und V. v. LEPEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **29** (1896) 2115.

für $H_3C \cdot N : CH \cdot R$	Normalkochpunkt	Brechung n_D
mit $R = CH_3$	27°—28°	—
„ $R = C_2H_5$	51·5°—53·5°	1·4057 (19°)
„ $R = C_3H_7n$	80°—82°	1·4092 (18°)
„ $R = CH(CH_3)_2$	68°—70°	1·3960 (22°)

Für die letzte dieser Substanzen geben STOERMER und v. LEPEL¹⁾ 65° bis 70° als Kochpunkt an.

Die Daten der neben den SCHIFFSchen Basen entstehenden Polymerisationsprodukte enthält die folgende Zusammenstellung:

Nebenprodukt aus $H_2N \cdot CH_3$	Kochpunkt	Brechung n_D ($\vartheta \sim 20^\circ$)
und Acetaldehyd	18 mm ... $\sim 50^\circ$	—
„ Propylaldehyd	0·5 mm ... 78°—79·5°	1·444
„ <i>n</i> -Butylaldehyd	0·15 mm ... 105°—110°	1·465
„ <i>i</i> -Butylaldehyd	12 mm ... $\sim 90^\circ$ —100°	1·447

Die angegebenen Zahlen sind nur als ungefähre Werte zu betrachten. Speziell im Falle des Acetaldehyds besteht die Hauptmenge der Nebenprodukte aus noch höher polymeren Verbindungen, die sich nicht unzersetzt destillieren lassen. STOERMER und v. LEPEL¹⁾ geben für das aus Isobutylaldehyd erhaltene Nebenprodukt den Normalkochpunkt zu etwa 200° an.

B. Die Trimethylen-triamine wurden in ähnlicher Weise wie die SCHIFFSchen Basen aus der wässrigen Lösung des entsprechenden Amins und 40%iger Formaldehydlösung gewonnen. Die mit Ätzkali getrockneten Substanzen wurden mehrmals bei vermindertem Druck destilliert. Das Methyl-, Äthyl- und *n*-Propyl-Derivat wurde auch in der Weise erhalten, daß das betreffende Amino-hydrochlorid in der berechneten Menge 40%iger Formaldehydlösung aufgelöst und die Lösung unter Kühlung mit Ätzkali gesättigt wurde. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben angegeben.

In Tabelle 1 sind die Kochpunkte und Brechungsexponenten der hier untersuchten *N*-Trialkyl-trimethylen-triamine den Literaturangaben, soweit solche vorhanden, gegenübergestellt.

Es sei bemerkt, daß bei der Darstellung dieser Substanzen unter Verwendung von gewöhnlicher Formaldehydlösung ebenfalls basische Nebenprodukte erhalten werden konnten, gleichgültig ob die freien Amine oder deren Hydrochloride zur Anwendung kamen. Diese Produkte zeigen durchweg einen niedrigeren Kochpunkt und geringere

¹⁾ R. STOERMER und V. v. LEPEL, loc. cit.

Tabelle 1. Kochpunkte und Brechung der *N*-alkylierten Trimethylen-triamine.

Für $\text{CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)}_3$ mit	Kochpunkt				Brechung n_D	
	Gefunden		Literatur		Gefunden	Literatur
$R = \text{CH}_3$	11 mm	50°0'	26 mm	68°3'	1'4625 (17°)	1'4632 (19°)
$R = \text{C}_2\text{H}_5$	10 „	81°7'—83°4'	13 „	97°3'—99°3'	1'4602 (18°)	1'4604 (20°)
$R = \text{C}_3\text{H}_7$	12 „	122°—123°	18 „	132°3'—134°3'	1'4586 (23°)	1'4597 (19°)
$R = \text{C}_3\text{H}_7$	11 „	102°—104°	—	—	1'4636 (18°)	—
$R = \text{C}_4\text{H}_9$	0·3 „	141°—143°	10—12 „	146°—149°	1'4607 (18°)	—
$R = \text{C}_4\text{H}_9$	12 „	128°7'—130°6'	760 „	255°	1'4482 (25°)	—
$R = \text{C}_5\text{H}_{11}$	10 „	151°—154°	760 „	299°—300°	1'4583 (18°)	—

Brechung als die entsprechenden Trimethylen-triamine. Da aber bei der gelegentlichen Wiederholung der Darstellung des Triäthylderivates mit säurefreier Formaldehydlösung keinerlei Nebenprodukte erhalten wurden, muß es vorläufig noch dahingestellt bleiben, ob diese tatsächlich einer Nebenreaktion entstammen, oder Isomere der Trimethylen-triamine sind, oder aber nur Verunreinigungen der Ausgangsstoffe ihre Entstehung verdanken. Letzteres erscheint jedoch, da ihr RAMAN-Spektrum (vgl. Nr. 6 des Anhanges) praktisch identisch mit dem des Hauptproduktes war, wenig wahrscheinlich.

Diskussion der RAMAN-Spektren.

Einen Überblick über die im Anhang zahlenmäßig zusammengestellten Ergebnisse der RAMAN-Spektroskopie ermöglicht Fig. 1. Aus dem Auftreten (Feld I) bzw. Fehlen (Feld II) der Doppelbindungs-frequenz 1673 (die CO-Frequenz der aliphatischen Aldehyde liegt bei 1718 cm^{-1}) ist sofort ersichtlich, daß es sich im ersten Fall um ungesättigte, im zweiten um gesättigte Substanzen handelt. An der charakteristischen Verteilung der CH-Valenzfrequenzen im Gebiet um 2800 cm^{-1} erkennt man insbesondere in den Spektren der niederen Homologen — bei langen Seitenketten wird diese spektrale Eigenart aus aufnahmetechnischen Gründen etwas verwischt — das Vorhandensein von an Stickstoff gebundenen Alkyl. Daß es sich dabei um tertiären Stickstoff handelt, folgt aus dem Fehlen¹⁾ der NH-Frequenz im Gebiete um 3300 cm^{-1} . So könnte man bei Kenntnis

¹⁾ Im Falle des *N*-Methyl-äthyliden-amins wurde allerdings (vgl. Anhang Nr. 1) eine Frequenz bei 3327 gefunden. Doch handelt es sich hier, wie auch das Auftreten der Linie 1042 beweist, zweifellos um nicht ganz entferntes Methylamin.

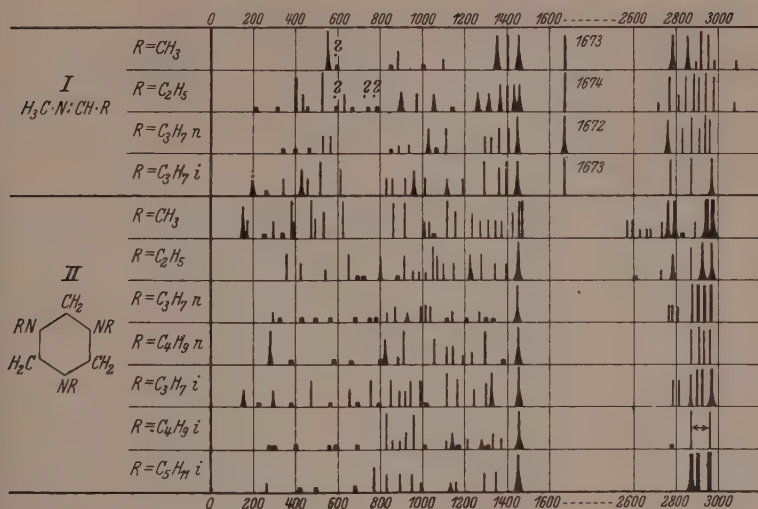


Fig. 1. Feld I: RAMAN-Spektren der N -Methyl-alkyliden-amine. Feld II: RAMAN-Spektren der N -Trialkyl-trimethylen-triamine.

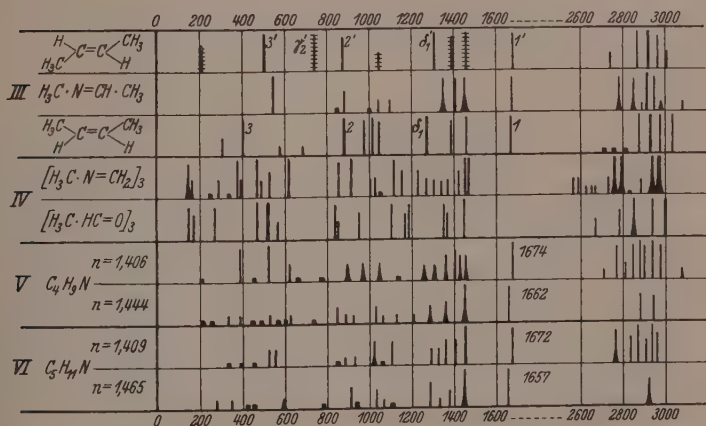


Fig. 2. Spektrale Vergleiche. Feld III: trans- und cis-Dimethyläthylen, N -Methyl-äthyliden-amin. Feld IV: N -Trimethyl-trimethylen-triamin, Paraldehyd. Feld V und VI: N -Methyl-alkyliden-amin (niedriges n , tiefer siedend) und das polymerisierte Nebenprodukt (höheres n , hoch siedend).

der Bruttoformel mindestens für die niedrigsten Homologen mit $R=CH_3$ schon aus dem Spektrum die Strukturformel ablesen, die in Übereinstimmung mit der in der Einleitung besprochenen üblichen Anschauung steht.

Angeschlossen sei noch die kurze Besprechung einiger Sonderfragen an Hand der Fig. 2.

A. Die erste Frage gelte der Kettenform der SCHIFFSchen Basen. Zu diesem Zweck sind in Fig. 2, Feld III die RAMAN-Spektren von trans- und cis-Dimethyl-äthylen¹⁾ dem des *N*-Methyl-äthyliden-amins gegenübergestellt. Die Analyse der erstgenannten Spektren — für die trans-Form wurden auch Polarisations-, für die beiden Formen Absorptionsmessungen im Ultrarot mitgeteilt — wurde noch nicht durchgeführt; vermutlich, weil sie auf gewisse Schwierigkeiten und Widersprüche stößt. Es dürfte aber kaum zweifelhaft sein, daß die in der Figur mit 1', 2', 3' bzw. 1, 2, 3 bezeichneten Linien zu den totalsymmetrischen Schwingungen der trans- bzw. cis-Kette, sowie daß die Linien δ'_1 und δ_1 zur totalsymmetrischen Deformationsschwingung der beiden Methingruppen gehören²⁾. Die Linien um 1400 sind den $\delta(CH)$ -Schwingungen der Methylgruppen zuzuordnen, von denen allerdings nur eine depolarisiert (angedeutet durch Querstrichelung) sein sollte. Die depolarisierte Linie um 720 im trans-Spektrum kann nur zur $\gamma'_2(CH)$ -Schwingung gehören, die zwei restlichen depolarisierten Linien um 200 und 1040 sind unverständlich.

Eine exakte Aussage ermöglicht der Vergleich der drei Spektren nicht. Als sehr wahrscheinlich kann man aber die Behauptung bezeichnen, daß — angesichts der Linienarmut des mittleren Spektrums — die SCHIFFSche Base nur in einer Form vorliegt. Vermutlich dürfte dies die trans-Form sein, da andernfalls mit dem Auftreten einer Linie tiefer Frequenz (entsprechend der Deformationsschwingung der Kette) zu rechnen wäre. Da aber die Kette von $H_3C \cdot N:CH \cdot CH_3$ bezüglich ihrer Symmetrie nicht ganz vergleichbar ist mit den Ketten der Kohlenwasserstoffe, ist die letzte Aussage unsicher.

Die zweite Frage gilt der Möglichkeit einer Tautomerie



¹⁾ H. GERSHONITZ und E. B. WILSON jr., J. chem. Physics 6 (1938) 247.

²⁾ Vgl. die Diskussion der Spektren von 1,2-Dichlor- und -Dibromäthylen in KOHLRAUSCHS S.R.E. II, S. 139.

Sie muß aus mehreren Gründen als ausgeschlossen oder mindestens als sehr unwahrscheinlich hingestellt werden. Erstens fehlt die NH -Frequenz (vgl. dazu Anm. 1, S. 368), zweitens müßte im speziellen Fall $R-H$ (Feld III, Fig. 2) das für den Vinylrest $CH:CH_2$ charakteristische CH -Spektrum¹⁾ mit drei kräftigen Linien bei ~ 1300 , 3020 und 3080 auftreten, was nicht zutrifft; drittens wäre nach den an den N -methylierten Derivaten des Aminocrotonsäureesters und Amino-äthyliden-acetons gemachten Erfahrungen²⁾ zu erwarten, daß die Frequenz einer durch $R-N$ substituierten Kohlenstoffdoppelbindung in der Gegend um 1550 cm^{-1} liegen sollte, was ebenfalls nicht der Beobachtung an den SCHIFFSchen Basen entspricht.

Eine dritte Frage betrifft die Natur der hochsiedenden Produkte, die neben den SCHIFFSchen Basen entstehen. Von zweien derselben sind die Spektren in Feld V und VI den Spektren der N -Methylalkyliden-amine gegenübergestellt. Diese Spektren sind nicht identisch, wenn sie auch einige Gemeinsamkeiten aufweisen: Erstens fehlen kräftige Linien, die im jeweils oberen Spektrum (SCHIFFSche Basen) auftreten, im unteren (Polymerisationsprodukt) und umgekehrt; zweitens ist die Doppelbindungsfrequenz von 1673 auf 1660 erniedrigt. Über die Struktur dieses Nebenproduktes läßt sich aber nur die eine gesicherte Aussage machen, daß bei dieser Polymerisation die Doppelbindung nicht aufgerichtet wird.

B. Was ferner die ringförmigen N -Trialkyl-trimethylen-triamine anbelangt, so wird zunächst das Spektrum des niedersten Homologen derselben mit dem Spektrum des Paraldehyds in Feld IV der Fig. 2 verglichen in der naheliegenden Erwartung, daß sich entsprechend der Ähnlichkeit in der Struktur beider Substanzen auch spektrale Ähnlichkeiten einstellen. Doch wird diese Erwartung nur zum Teil erfüllt; jedenfalls wäre man nicht berechtigt, umgekehrt aus der Ähnlichkeit der Spektren auf strukturelle Analogien zurückzuschließen.

Endlich sei auf den eigenartigen Befund betreffs des CH -Valenzspektrums des N -Trimethyl-Trimethylen-triamins verwiesen, der an die ebenfalls eigenartigen Erfahrungen³⁾ am Hexamethylen-tetramin erinnert. Die Frequenzwerte sind: 2565 (2), 2594 (2), 2624 (1), 2658 (1), 2674 (0), 2727 (2), 2760 (8), 2795 (8), 2828 ($1/2$). Wäre statt

¹⁾ Vgl. etwa K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, Mh. Chem. **70** (1937) 377.

²⁾ Vgl. etwa K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. **70** (1937) 226.

³⁾ L. KAHOVEC, K. W. F. KOHLRAUSCH, A. W. REITZ und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 431.

2674 der Wert 2692 gefunden worden, dann hätten alle diese Linien nahe den gleichen Abstand von einander, nämlich:

29 30 34 34 35 33 35 33

im Mittel also 33. Auch im Hexamethylentetramin wurde ein *CH*-Valenzfrequenzspektrum gefunden, das sich ähnlich wie ein Rotations-schwingungsspektrum mit dem mittleren Abstand von 43 cm^{-1} verhielt. Die Bedeutung dieser Beobachtungsergebnisse ist, wenn man nicht an einen Zufall glauben soll, unklar.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft habe ich für ein Forschungs-Stipendium meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Anhang.

Die Darstellung der Substanzen und ihre charakteristischen Daten sind im Text angegeben.

A. SCHIFFSche Basen $H_5C \cdot N : CH \cdot R$.

1. *N*-Methyl-äthyliden-amin ($R=CH_3$). Pl. Nr. 2957, Spalt 0'06, m. F., $t=6$; Pl. 2958, Spalt 0'04, m. F., $t=14$; Pl. 2959, Spalt 0'04, o. F., $t=9$. *Ugd m.*, *Sp m.*; $n=52$.

$\Delta\nu = 546$ (5d) ($k, i, g, \pm f, \pm e, c, + b, + a$); 596 ($1/2$?) (k, e, c); 848 ($1/2$) (k, e); 880 (2) (k, e); 1002 ($1/2$) (k, e); 1042 (1) (k, e); 1098 (1) (k, e); 1348 (4b) (k, e); 1405 (4d) (k, i, e); 1450 (4sb) (k, e); 1673 (4) (e); 2785 (4sb) (q, k); 2849 (4b) (k, i, e); 2888 (1) (k, e); 2917 (7) (q, k, e); 2950 (4) (q, k, e); 2979 (1b) (q, p, e); 3082 (1) (o, k); 3327 (2sb) (q, k, i).

Ziemlich diffuses Spektrum auf „wolkigem“ Untergrund; vielleicht hängt letzterer mit der Polymerisierungstendenz der Substanz zusammen. Wie das Auftreten der beiden Linien 1042 (1) und 3327 (2sb) zeigt, sind noch Spuren von Methylamin vorhanden.

2. *N*-Methyl-propyliden-amin ($R=C_2H_5$). Pl. 2942, m. F., $t=6$; Pl. 2944, m. F., $t=9$; Pl. 2943, o. F., $t=4$; *Ugd m.*, *Sp m.*, $n=83$.

$\Delta\nu = 206$ ($1/2$) (e, c); 313 (0?) (e); 396 (4) ($k, i, f, \pm e, c$); 429 (2) (k, e); 455 ($1/2$) (k, e, c); 526 (6) ($k, i, f, \pm e, c$); 591 (0?) (e); 623 (2) (k, i, f, e, c); 662 (0) (k, e); 739 (00?) (e); 779 (00) (k, e); 898 (2sb) (k, f, e); 970 (2b) (k, i, e); 1048 (2b) (k, e); 1140 (0) (k, e); 1255 (2b) (k, e); 1306 (2b) (k, i, e); 1362 (3b) (k, e); 1403 (3) (k, e); 1432 (3b) (k, e); 1459 (3b) (k, e); 1674 (5) (f, e); 1736 (0?) (e); 2709 (1) (q, p, k, e); 2770 (4) (q, k); 2810 (2) (q, k); 2843 (4) (q, k, e); 2882 (5) (k, e); 2901 (4) (k, e); 2938 (5) (q, o, k, e); 2975 (4) (q, p, k, e); 3078 (1b) (q, p, o, k, e).

Die höher siedende Fraktion wurde auf Pl. 2666, m. F., $t=14$ aufgenommen. *Ugd s.*, *Sp m.* Da keine Aufnahme o. F. vorliegt, ist das *CH*-Valenzfrequenzspektrum unvollständig.

$\Delta\nu = 215$ (0), 239 (0), 336 ($1/2$) (e, c); 387 ($1/2$) (e, c); 450 ($1/2$ b) (e, c); 495 ($1/2$) (e, c); 537 (1) (e, c); 569 ($1/2$), 601 ($1/2$), 613 ($1/2$), 628 ($1/2$) (e, c); 739 (00); 850 (2); 888 (1); 922 (1); 1032 (2); 1063 (1); 1132 (1); 1207 (1); 1284 (2b); 1366 (2b); 1451 (5b); 1662 (4); 2876 (2); 2946 (3).

3. *N*-Methyl-*n*-butyliden-amin ($R=CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$). Pl. 2643, m. F., $t=14$; Pl. 2644, o. F., $t=9$; *Ugd* m., *Sp* m.; $n=46$.

$\Delta\nu=339$ (00) (e); 400 ($1/2$ b) (e); 459 (0) (k, e); 523 (2) (k, e); 560 (2) (e, c); 848 ($1/2$) (k, e); 884 (1) (k, e); 935 (1) (k, e); 1022 (3b) (k, e); 1064 (00) (k, e); 1102 (3) (k, e); 1296 (2) (k, e); 1324 (2) (k, e); 1358 (3) (k, e); 1404 (3) (k, e); 1448 (5b) (k, e); 1672 (5b) (e); 2760 (4b) (q, k); 2833 (3) (k, i, e); 2868 (5) (k); 2906 (3) (q, k, e); 2936 (8) (q, p, k, i, e); 2958 (4) (k, e).

Die höher siedende Fraktion wurde auf Pl. 2648, m. F., $t=16$; *Ugd* m., *Sp* m. aufgenommen; wegen Gelbfärbung der Substanz erfolgte keine Aufnahme o. F., daher Unvollständigkeit des *CH*-Valenzspektrums.

$\Delta\nu=281$ (1), 349 (1), 425 ($1/2$), 454 ($1/2$), 599 (1b), 790 ($1/2$), 915 (2), 946 ($1/2$), 1030 (2), 1071 (1), 1110 ($1/2$), 1290 (2), 1332 (1), 1379 (2), 1452 (5b), 1657 (5), 2924 (3b).

4. *N*-Methyl-*i*-butyliden-amin [$R=CH(CH_3)_2$]. Pl. 2677, m. F., $t=14$; Pl. 2678, o. F., $t=9$; *Ugd* m., *Sp* m.; $n=51$.

$\Delta\nu=196$ (3b) ($\pm e, c$); 261 ($1/2$) (k, e?); 342 (2) (k, e); 424 (3) (k, e, c); 454 (2) (e); 515 (4) (k, e, c); 603 (3) (k, e, c); 825 (3) (k, e); 852 (2) (k, e); 914 (2b) (k, e); 960 (3b) (k, e); 1005 (2) (k, e); 1106 (2b) (k, e); 1186 (2) (k, e); 1290 (4) (k, e); 1358 (3) (k, e); 1401 (4) (k, e); 1453 (4b) (k, e); 1673 (5) (f, e); 2772 (4) (q, p, k); 2870 (5) (q, k, e); 2964 (6b) (q, k, e).

B. *N*-Alkylierte Trimethylentriamine ($CH_2:NR$)₃.

5. *N*-Trimethyl-trimethylen-triamin ($R=CH_3$). Aufnahmen auf Pl. Nr. 2594, m. F., $t=18$; 2595, 2605, 2606, 2608, o. F., $t=6-12$; *Ugd* s., *Sp* s. st.; $n=96$.

$\Delta\nu=151$ (4b) ($\pm k, \pm e, c$); 172 (2) (e, c); 249 ($1/2$) (e); 288 (2) ($\pm e$); 338 ($1/2$) (e); 380 (5) (k, $\pm e, c$); 397 (2) (e); 471 (5) (k, i, $\pm e, c$); 492 (2) (k, e); 527 (3) (k, i, $\pm e, c$); 621 (7) (k, i, f, e, c); 858 (4) (k, e); 915 (7) (k, e); 1003 (2) (k, e); 1028 (2) (k, e); 1050 (0) (k, e); 1117 (5) (k, e); 1155 (3) (k, e); 1232 (3) (k, e); 1270 (2) (k, e); 1306 (2) (k, e); 1342 (2) (k, e); 1372 (2) (k, e); 1426 (3) (k, e); 1456 (6) (k, e); 1469 (9) (k, e); 2387 (1) (k?); 2444 ($1/2$) (k?); 2495 (00) (k?); 2565 (2) (q, k); 2594 (2) (q, p, k); 2624 (1) (q, k?, e); 2658 (1) (k?); 2674 (0) (e?); 2727 (2) (q, k, e); 2760 (8b) (q, k, e); 2795 (8b) (q, k, e); 2828 ($1/2$) (q, k); 2887 (2) (q, k?, e?); 2940 (15b) (q, o, k, e); 2969 (12b) (q, p, o, k, e).

6. *N*-Triäthyl-trimethylen-triamin ($R=C_2H_5$). Pl. Nr. 2585, 2619, m. F., $t=18$ bis 21; Pl. 2586, 2620, o. F., $t=12$ bis 14; *Ugd* m., *Sp* st.; $n=61$.

$\Delta\nu=357$ (3) ($\pm e, c$); 421 (2) (k, $\pm e$); 542 (1) (e, c); 643 (3) (k, $\pm e$); 687 (00) (e); 722 (0) (e); 800 (3b) (k, e, c); 881 ($1/2$) (k, e); 913 (3) (k, e); 949 (1) (k, e); 982 (1) (k, e); 1014 (1) (k, e); 1045 (4) (k, e); 1065 (3) (k, e); 1100 (2) (k, e); 1146 (2) (k, e); 1224 (3b) (k, e); 1277 (3) (k, e); 1344 (2) (k, e); 1399 (2) (k, e); 1453 (8b) (k, e); 2605 (0?) (k); 2725 (1?) (k); 2782 (2b) (q, p, k); 2869 (4) (k, i, e); 2924 (10b) (q, k, i, e); 2968 (9b) (q, p, o, k, i, e).

Die auf Pl. 2622 m. F. und 2623 o. F. aufgenommene tiefer siedende Fraktion liefert praktisch das gleiche Spektrum.

7. *N*-Tri-(*n*-)propyl-trimethylen-triamin ($R=CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$). Pl. 2604, 2671, m. F., $t=14$ bzw. 24; Pl. 2672, o. F., $t=9$. *Ugd* m., *Sp* s. $n=53$.

$\Delta\nu = 288$ (1) (e); 323 ($1/2$) (e); 431 ($1/2$) (e); 494 (0) (e); 557 (0) (k, e); 681 ($1/2$) (k, e); 750 (0) (k, e); 778 (0) (e?); 832 (1) (k, e); 870 (2) (k, e); 923 (1b) (k, e); 990 (2) (e); 1014 (2) (k, e); 1035 (2) (k, e); 1115 (0b) (k, e); 1141 (1) (e); 1202 ($1/2$ b) (k, e); 1266 (1) (k, e); 1299 ($1/2$) (k, e); 1336 ($1/2$) (k, e); 1449 (8b) (k, f, e); 2763 (2) (k, e); 2781 (2) (k); 2803 (2) (k); 2868 (8) (k, i, e); 2904 (8) (g, k, i, e); 2936 (8) (g, k, i, e); 2965 (8) (g, p, k, i, e).

8. *N*-Tri-(i-)propyl-trimethylen-triamin ($R = CH(CH_3)_2$). Pl. 2617, m. F., $t = 22$; Pl. 2616, o. F., $t = 16$, *Ugd* s. bis m., *Sp* st.; $n = 63$.

$\Delta\nu = 151$ (2b) (e); 226 ($1/2$) (e); 287 (2b) (\pm e); 390 (0) (k, e); 467 (3) (k, e, c); 566 ($1/2$) (e, c); 649 (2) (k, e, c); 691 (0) (e); 752 (3) (k, e, c); 791 ($1/2$) (e); 851 (1) (k, i, e, c); 889 (2) (k, i, e); 916 (2) (k, e); 942 (3) (k, e); 989 (3) (k, e); 1014 ($1/2$) (k, e); 1113 (4) (k, e); 1162 (3) (k, e); 1238 (2) (k, e); 1301 (3) (k); 1325 (4b) (k, e); 1449 (7b) (k, f, e); 2778 (3) (g, k); 2812 (3) (g, k); 2873 (4b) (k, i, e); 2900 (7) (g, k, i, e); 2925 (5) (g, k, e); 2968 (12b) (g, p, o, k, i, e).

9. *N*-Tri-(n-)butyl-trimethylen-triamin ($R = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$). Pl. 2637, m. F., $t = 30$; Pl. 2638, m. F. C., $t = 20$; letztere im Violett wenig brauchbar. *Ugd* m. bis st.; *Sp* m.; $n = 32$.

$\Delta\nu = 281$ (4b) (e); 383 (0) (e); 580 ($1/2$) (e); 665 ($1/2$) (e); 801 (00) (e); 817 (3) (k, e, c); 881 (1) (e); 906 (4) (k, e); 1057 (3) (k, e); 1109 (2) (k, e); 1141 (2) (e); 1181 (1) (e); 1233 (1) (e); 1294 (4) (k, e); 1379 (00) (e); 1453 (8b) (k, e); 2873 (4) (p, k, e); 2904 (5) (k, e); 2931 (4) (e); 2963 (4) (g, p, k, e).

10. *N*-Tri-(i-)butyl-trimethylen-triamin ($R = CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$). Pl. 2668 und 2669, m. F., Sp. 0.06 und 0.04, $t = 24$; Pl. 2670, m. F. C., $t = 12$; *Ugd* m. bis st.; *Sp* m.; $n = 46$.

$\Delta\nu = 279$ ($1/2$) (e); 296 ($1/2$) (e); 399 ($1/2$) (e, c); 559 (0) (k, e?); 589 ($1/2$) (e, c); 688 (00) (k, e); 822 (6) (k, f, e, c); 857 (1) (e?); 897 (1) (k, e); 920 (2) (k, e); 957 (2) (k, e); 1009 (0) (k, e); 1110 (1) (k, e); 1141 (2b) (k, e); 1167 ($1/2$) (e); 1209 (1) (k, e); 1278 (1b) (k, e); 1310 ($1/2$) (e); 1332 (2) (k, e); 1367 (1) (k, e); 1456 (8) (k, f, e); 2786 ($1/2$) (k); 2865 (6) (k, i, e); Band bis 2961 (7) (k, i, e).

11. *N*-Tri-(i-)amyl-trimethylen-triamin ($R = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$). Pl. 2613, 2617, m. F., $t = 30$; Pl. 2618, m. F. C., $t = 20$; *Ugd* m. bis s. st.; *Sp* m.; $n = 34$.

$\Delta\nu = 263$ (1) (e); 418 (0) (k, e); 494 ($1/2$) (k, e); 677 ($1/2$) (e); 767 (3) (k, e, c); 827 (2) (k, e); 897 (2) (e); 952 (2) (k, e); 992 (1) (k, e); 1129 (1b) (e); 1159 (1) (e); 1292 (2) (k, e); 1345 (2) (k, e); 1452 (8b) (k, f, e); 2866 (10b) (p, o, k, e); 2907 (8) (k, e); 2956 (12) (p, k, e).

Das linienhafte Absorptionsspektrum des Bichromations bei 20° K.

Von

J. Teltow.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 39.)

1. Das sichtbare Absorptionsspektrum des Bichromations in $K_2Cr_2O_7$ besteht bei 20° K aus etwa 20 scharfen und 30 diffusen Linien im Gebiet von 18165 bis 19190 cm^{-1} und einem nach kürzeren Wellen allmählich ansteigenden Kontinuum. Bei Temperaturerhöhung verlieren die Linien sehr rasch an Intensität und Schärfe, so daß sie bei 60° K nicht mehr zu beobachten sind.

2. Die scharfen Linien werden als reine Elektronenübergänge gedeutet, die infolge des asymmetrischen Kristallfeldes und der komplizierten Gestalt des $Cr_2O_7^{2-}$ -Radikals weitgehend aufgespalten sind. Die diffusen Linien, das Kontinuum und die beobachtete Temperaturabhängigkeit erklären sich durch das Mitwirken einer fast kontinuierlichen Folge von Gitterschwingungen.

I. Einleitung.

Vor längerer Zeit fanden OBREIMOW und DE HAAS¹⁾ bei 20° K an Kristallen von Kaliumbichromat bei 5380 Å „einige scharfe Linien“, die insofern besonderes Interesse beanspruchen, als $K_2Cr_2O_7$ bei Zimmertemperatur und auch noch bei 83° K im Sichtbaren nur völlig kontinuierlich absorbiert. Genauere Messungen wurden nicht veröffentlicht. Nach dem Abschluß der Untersuchung über die sichtbare und ultraviolette Absorption des Chromations und verwandter Ionen²⁾ erschien es daher naheliegend, den interessanten Befund von OBREIMOW und DE HAAS näher zu verfolgen.

Die Hauptabsorption des Bichromations liegt ähnlich wie die des Chromations im Ultraviolett. Das erste langwellige Maximum löst sich bei tiefer Temperatur in ein aus acht äquidistanten Banden bestehendes Elektronenschwingungsspektrum auf, das sich von 24900 cm^{-1} nach kürzeren Wellen zu erstreckt³⁾. Der mittlere

¹⁾ I. OBREIMOW und W. J. DE HAAS, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden 191a (1928). ²⁾ J. TELTOW, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 198. ³⁾ H. SCHAUMANN, Z. Physik 76 (1932) 106.

Bandenabstand beträgt 760 cm^{-1} , die Verschiebung nach längeren Wellen gegen das entsprechende Bandensystem I des Chromations in K_2CrO_4 1000 cm^{-1} . Ferner befindet sich bei 2700 Å ein kürzerwelliges Absorptionsgebiet, das noch nicht bei tiefer Temperatur untersucht wurde.

Die Farbe des Bichromations wird nun von einem schwachen langwelligen Ausläufer des Ultraviolettbandensystems bewirkt, der sich bis ins grüne Spektralgebiet erstreckt und an dessen Ende bei 20° K die scharfen Linien auftreten. Die Verhältnisse liegen hier also ganz ähnlich wie beim CrO_4^{2-} , dessen intensives Bandensystem I von einem schwächeren langwelligen Bandensystem II flankiert wird, das bis ins blaue Gebiet reicht¹⁾.

II. Experimentelles.

$K_2Cr_2O_7$ pro analysi von Merck wurde bei Zimmertemperatur aus wässriger Lösung umkristallisiert. Die Kristalle gehören zu den wenigen Vertretern der triklin-pedialen Klasse, weisen also überhaupt keine Symmetrie auf. Daher wäre es willkürlich gewesen, zur Untersuchung der Richtungsabhängigkeit das polarisierte Licht parallel zu bestimmten Kristallkanten oder zu den konventionellen kristallographischen Achsen schwingen zu lassen. Vielmehr wurden die Kristalle nach ihrem optischen Verhalten orientiert, d. h. jeweils drei Aufnahmen gemacht, in denen das Licht parallel zur spitzen Bisektrix (γ), optischen Normale (β) und stumpfen Bisektrix (α) schwang. Selbstverständlich ist auch dies wegen der Dispersion der Indexellipsoidachsen nicht ganz frei von Willkür. Die Schichtdicke variierte zwischen 0.1 und 0.53 mm . Auf einer ergänzenden Aufnahme mit Kristallpulver waren nur die stärksten Linien, und zwar merklich verbreitert, zu sehen, deshalb wurde die Pulvermethode nicht verwendet.

Die Aufnahmetechnik ist im wesentlichen schon in einer früheren Arbeit²⁾ beschrieben. Benutzt wurde ein Dreiprismenspektrograph von Steinheil (1:10, Dispersion 15 Å/mm bei 5000 Å). Die Aufnahmen wurden auf Agfa-Isopan-F-Platten gemacht und unter einem Meßmikroskop von Zeiß ausgemessen. Die erreichte Genauigkeit beträgt bei den schärfsten Linien $\pm 0.5\text{ cm}^{-1}$.

¹⁾ J. TELTOW, loc. cit.

²⁾ J. TELTOW, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 397.

III. Ergebnisse.

Fig. 1 zeigt eine Reproduktion der drei Spektren in jeweils zwei verschiedenen Schichtdicken; in Fig. 2 sind die Meßergebnisse (Tabelle 1) graphisch dargestellt. Das Absorptionsspektrum besteht also aus etwa 50 Linien und einem nach kurzen Wellen immer mehr ansteigenden Kontinuum. Ein ähnliches Verhalten wurde auch am $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ festgestellt, jedoch nicht näher untersucht.

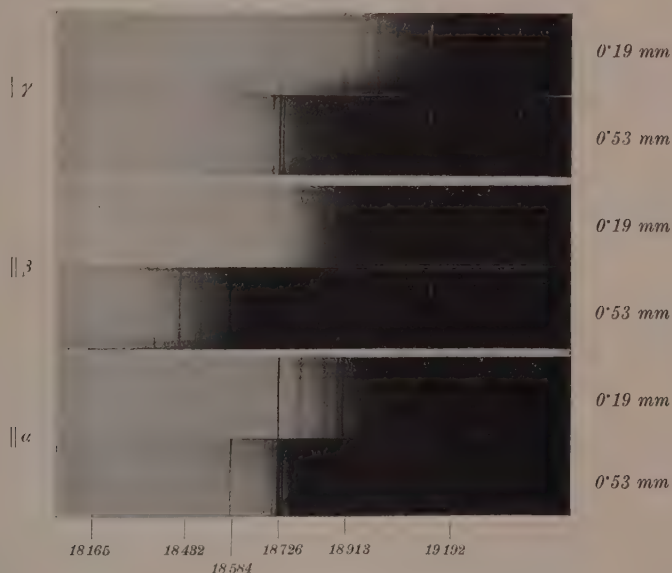


Fig. 1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Absorptionslinien und Kontinuum.

a) Scharfe Linien.

Die schärfsten Linien haben eine Halbwertsbreite von nur 2 cm^{-1} , die Schärfe nimmt im allgemeinen nach kürzeren Wellen etwas ab. Entsprechend der Willkür der zugrunde gelegten Kristallorientierung ist die Polarisation der Linien meist nicht vollständig, vielmehr sind die intensivsten Linien einer Schwingungsrichtung stets auch schwächer in den beiden anderen zu finden. Die längstwelligsten Linien weist das β -Spektrum auf, das bereits mit 18165 cm^{-1} beginnt. Das γ -Spektrum fängt dagegen erst mit 18706 cm^{-1} an, wenn man von den „durchschlagenden“ Linien des β -Spektrums absieht.

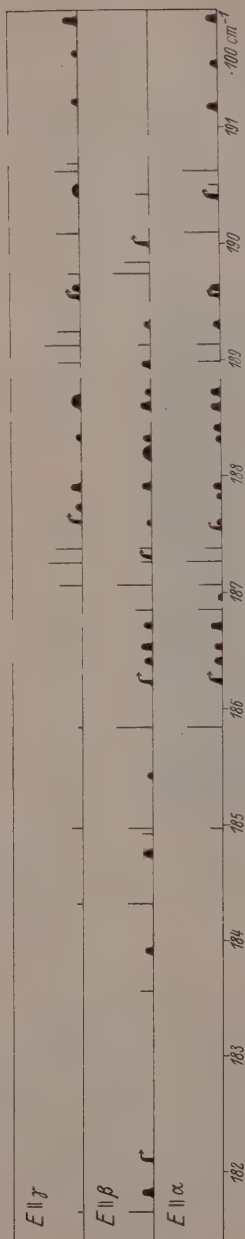


Fig. 2. $K_2Cr_2O_7$, sichtbares Absorptionsspektrum. (f bedeutet verstärkt einsetzende kontinuierliche Absorption.)

Die Frequenzabstände der scharfen Linien lassen keine auffallende Gesetzmäßigkeit erkennen; insbesondere kann nicht von einer mehrfachen Wiederholung einer Aufspaltung, wie sie die totalsymmetrische Schwingung bei Tetraedermolekülen bewirkt, die Rede sein. Neben den gleich zu besprechenden diffusen kurzwelligen Trabanten einer jeden intensiven Linie wurde am häufigsten (fünfmal) die Wellenzahldifferenz 190 cm^{-1} gefunden (18356 bis 18165, 18685 bis 18497, 18898 bis 18706, 18913 bis 18726, 18925 bis 18738), doch gibt es auch starke scharfe Linien (z. B. 18584), die von keiner anderen starken scharfen Linie diesen Frequenzabstand haben. Es handelt sich wahrscheinlich nur um eine zufällige Übereinstimmung.

Ein ZEEMAN-Effekt der Linien konnte am 3-m-Gitter des Institutes bei einer Feldstärke von 24000 Gauß nicht festgestellt werden.

b) Kontinuum und diffuse Linien.

Das überlagerte Kontinuum wird bei 19200 cm^{-1} so stark, daß die Kristalle dort noch bei der kleinsten verwendeten Schichtdicke undurchlässig waren. Es ist jedoch möglich, daß bei weiterer Herabsetzung der Schichtdicke noch kürzerwellige Linien feststellbar sind.

Einige Anzeichen sprechen dafür, daß das Kontinuum mit den scharfen Linien enger verknüpft ist, als es zunächst den Anschein hat. So fällt auf, daß im β -Spektrum nicht nur die Linien, sondern auch das Kontinuum schon bei längeren Wellen einsetzt und für ein bestimmtes ν viel

Tabelle 1.

Es bedeuten: i intensiv, s schwach, d diffus, dd sehr diffus, K starker Anstieg der kontinuierlichen Absorption. $\beta(a)$ besagt, daß die betreffende Linie in der Schwingungsrichtung a wesentlich schwächer auftritt als in β .

ν	Int.	Pol.	ν	Int.	Pol.
18165		$\beta(\gamma)$	18832	d	$\beta\gamma(a)$
18182	sd	β	18841	sd	a
18210	K	β	18860	d	βa
18356	s	β	18865	dd	γ
18391	sd	β	18872	d	$a(\beta)$
18432		$\beta(\gamma)$	18896	d	β
18475	d	β	18898		γa
18492	s	β	18913	i	$\gamma a(\beta)$
18497		$\beta(a\gamma)$	18925		γ
18542	sd	β	18930	sd	$a\beta$
18584	i	$a\beta(\gamma)$	18955	K	$a\gamma$
18623	K	$a\beta$	18962	d	$a(\gamma)$
18641	sd	$a\gamma$	18974	i	$\beta(\gamma)$
18653	sd	$\beta(a)$	18984		β
18671	d	$a(\beta)$	19000	K	β
18685		$a\beta$	19009	i	$a\gamma$
18695	sd	a	19040	K	a
18706	i	$\beta(a\gamma)$	19042	s	β
18726	i	$a\gamma(\beta)$	19046	dd	γ
18730	K	β	19050	s	a
18738	i	$\gamma(a\beta)$	19062	i	$a(\gamma)$
18755	K	a	19069	s	γ
18760	sd	βa	19117	d	a
18762	K	γ	19122	sd	γ
18774	sd	γ	19154	sd	a
18782	sd	a	19163	sd	γ
18791	d	$a\beta\gamma$	19192	d	$a\gamma$
18820	dd	β			

kräftiger ist als in den beiden anderen Spektren. Für die Deutung des Kontinuums besonders wichtig ist die Tatsache, daß es stets auf der kurzwelligen Seite einer intensiven scharfen Linie in etwa 30 bis 40 cm^{-1} verstärkt einsetzt. Sehr deutlich ist diese diffuse Absorptionskante (K in der Tabelle 1) in Fig. 1 an der starken Linie 18726 des α -Spektrums zu sehen; das hier ab 18755 verstärkte Kontinuum überdeckt bei 0.53 mm Schichtdicke die kürzerwelligen Linien fast völlig. Derselbe Effekt ist auch an den Linien 18165, 18584, 18706, 18738, 18913, 18974 und 19009 zu erkennen, und zwar

folgen auf die Kante meist noch einige weitere diffuse Linien, die dem Kontinuum eine wellige Struktur verleihen. Auch die schwächeren scharfen Linien, z. B. 18356, haben auf der kurzwelligen Seite meist in 30 bis 40 cm^{-1} einen diffusen schwachen Begleiter (hier 18391), bei dem sich die kontinuierliche Absorption etwas verstärkt.

c) Temperaturabhängigkeit.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten bei zunehmender Temperatur (Fig. 3). Die Linien verlieren nämlich sehr rasch an Intensität und Schärfe, so daß bei 50° K nur noch schwache Andeutungen davon

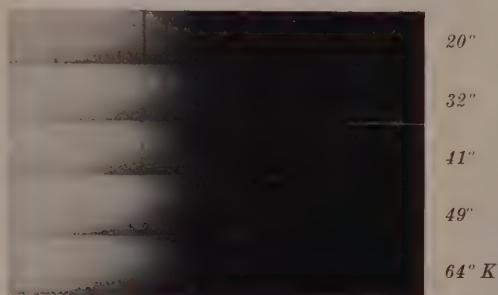


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit des Bichromatspektrums.

vorhanden sind. Bei 60° K schließlich — und erst recht bei der Temperatur der flüssigen Luft — fehlt von ihnen jegliche Spur; nur die kontinuierliche Absorption bleibt. Diese verschiebt sich mit zunehmender Temperatur langsam nach längeren Wellen, so daß die bei 20° K hellgelben Kristalle bei Zimmertemperatur orangerot und bei 420° K tiefrot erscheinen.

IV. Diskussion.

Wie bereits betont, kristallisiert $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ völlig symmetrielos, daher ist auch das auf das Bichromation im Kristall wirkende Feld sicher ohne strenge Symmetrie. Die beobachtete komplizierte Linienstruktur ist deshalb wohl zum großen Teil auf eine Aufspaltung des zugrundeliegenden Elektronenüberganges in zahlreiche Komponenten durch das Kristallfeld zurückzuführen, die infolgedessen durch ein Magnetfeld nicht weiter aufspalten können. Die hier beobachtete Größenordnung der Aufspaltung (einige 100 cm^{-1}) kommt auch bei ähn-

lichen in Kristalle eingelagerten Molekülonen vor, z. B. beim MnO_4^{1-}). Inwieweit bei den kürzerwelligen Linien des Bichromations auch innere Schwingungen angeregt werden, kann wegen der verwickelten Linienstruktur nicht entschieden werden.

Über die Gestalt des $Cr_2O_7^{2-}$ -Radikals ist röntgenographisch leider nichts bekannt. Nach Analogie zum $Si_2O_7^{6-2)}$ und $P_2O_7^{4-3)}$ sollte man zunächst ein trigonales Doppeltetraeder erwarten, das also aus zwei CrO_4 -Tetraedern mit einer gemeinsamen O-Ecke besteht. Die geringe makroskopische Kristallsymmetrie auch der anderen Bichromateläßt indessen darauf schließen, daß das Ion noch unsymmetrischer ist bzw. durch den Einbau in das Kristallgitter deformiert wird, so daß beide Tetraeder einen Winkel miteinander bilden⁴⁾. Auch die komplizierte Gestalt des $Cr_2O_7^{2-}$ -Radikals macht also die große Zahl der beobachteten Linien zum Teil verständlich, um so mehr als auch schon an dem einfacheren und in höhersymmetrische Kristalle eingelagerten MnO_4^- im roten Spektralgebiet ein Bandensystem II von ziemlich verwickeltem Bau auftritt⁵⁾. — Daß andererseits die Elektronenanordnung des CrO_4^{2-} im $Cr_2O_7^{2-}$ im wesentlichen erhalten bleibt, folgt aus der qualitativen Ähnlichkeit der beiden Spektren; eine tiefgreifende Umordnung des tetraedrischen CrO_4^{2-} -Kerngerüsts bei der Bichromatbildung würde jedenfalls eine entsprechend starke Änderung des Spektrums bewirken. Man kann daher wie beim CrO_4^{2-} die linienhafte Absorption des $Cr_2O_7^{2-}$ Übergängen in der gut abgeschirmten 3d-Schale eines zentralen Chromions zuordnen⁶⁾, die durch die Wechselwirkung mit dem zweiten Chromion des Moleküls etwas modifiziert werden.

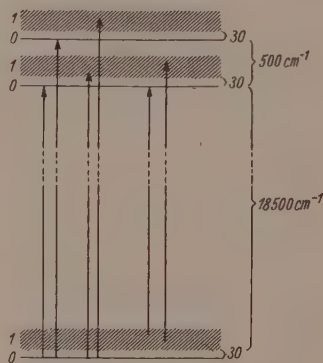


Fig. 4. Zur Deutung des Bichromatspektrums.

¹⁾ J. TELTOW, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 397. ²⁾ E. SCHIEBOLD, Erg. exakt. Naturwiss. 11 (1932) 352. ³⁾ Strukturbericht Bd. III. 1933 bis 1935. S. 140. ⁴⁾ Für das ähnliche Cl_2O_7 -Molekül ist diese geknickte Form durch sein Dipolmoment experimentell gesichert. R. FONTEYNE, Naturwetensch. Tijdschr. 20 (1938) 275. ⁵⁾ J. TELTOW, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 397. ⁶⁾ J. TELTOW, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 198.

Von den Spektren der Salze der seltenen Erden ist nach den Untersuchungen von JOOS und EWALD¹⁾ bekannt, daß bei tiefer Temperatur jede intensive scharfe Linie, die einem reinen Elektronenübergang zuzuordnen ist, auf ihrer kurzwelligen Seite in größenordnungsmäßig 100 cm^{-1} Abstand stets noch diffuse schwache Linien im Gefolge hat. Diese Linien sind als überlagerte Gitterschwingungen zu deuten; der entsprechende Übergang erfolgt also vom schwingungslosen Grundzustand zu den Gitterschwingungsniveaus, die dicht über dem angeregten Elektronenterm liegen. Wir benutzen diese Erkenntnisse zur Deutung des Bichromatspektrums. Auch hier müssen durch den Elektronensprung Gitterschwingungen angeregt werden. Von vornherein ist zu erwarten, daß wegen der Asymmetrie sehr zahlreiche Frequenzen der Gitterschwingungen möglich sind und auch angeregt werden, so daß man im Grenzfall zu einem „Gitterschwingungskontinuum“ kommt, das sich in Wirklichkeit aus sehr zahlreichen diffusen Gitterschwingungslinien zusammensetzt. Dies führt zu der Annahme, daß die in IIIb beschriebenen „Kanten“ der kontinuierlichen Absorption und die diffusen schwachen Linien auf Überlagerung von Gitterschwingungen beruhen, deren kleinste Frequenz also 30 bis 40 cm^{-1} ist. Demnach liegt dicht über jedem aufgespaltenen Elektronenterm des angeregten Zustandes eine Folge von unscharfen Gitterschwingungsniveaus (Fig. 4); die Übergänge vom Grundzustand zu diesen ($0 \rightarrow 1$) entsprechen den fast kontinuierlichen Absorptionsgebieten auf der kurzwelligen Seite einer jeden scharfen Linie ($0 \rightarrow 0$). Wahrscheinlich besteht also überhaupt das ganze sich bis ins Violett erstreckende Kontinuum des $K_2Cr_2O_7$ aus derartigen überlagerten Gitterschwingungslinien, wobei zu seinem kürzerwelligen Teil auch noch innere Schwingungen des $Cr_2O_7^{2-}$ -Radikals beitragen müssen, da sonst die Frequenzdifferenzen zu groß werden. Die Annahme eines echten Dissoziationskontinuums würde auf Schwierigkeiten stoßen, da auch im Gebiet des Kontinuums immer noch scharfe Linien auftreten.

Diese Deutung des Kontinuums als Gitterschwingungsüberlagerung erklärt ebenfalls den Befund von SCHAUMANN²⁾, daß das Ultraviolettbandensystem des $K_2Cr_2O_7$ in ganz ähnlicher Weise von einem kürzerwelligen Kontinuum überlagert ist, das bei K_2CrO_4 fehlt. Auch dies ist ohne Zweifel auf Gitterschwingungen zurückzuführen.

1) G. JOOS und H. EWALD, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **3** (1938) 71. H. EWALD, Ann. Physik **34** (1939) 209. 2) H. SCHAUMANN, loc. cit.

Eine weitere Stütze für diese Annahme ist die Tatsache, daß durch sie auch die beobachtete Temperaturabhängigkeit des $K_2Cr_2O_7$ -Spektrums eine zwanglose Deutung findet. Denn es ist ohne weiteres klar, daß auch über dem Grundzustand eine derartige dichte Folge von Gitterschwingungstermen liegen muß, die etwa 30 cm^{-1} über jenem beginnt (Fig. 4). Wegen des BOLTZMANN-Faktors verlassen bei ansteigender Temperatur mehr und mehr Moleküle den scharfen Grundzustand und treten in das „Gitterschwingungskontinuum“ ein, so daß bei 60° K die Linien vom Kontinuum überdeckt werden.

Ich habe wieder Herrn Prof. Joos und Herrn Dr. habil. HELL-WEGE für ihre stete fördernde Anteilnahme an der Arbeit herzlich zu danken. Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. EUCKEN, Herrn Dr. SCHÄFER und Herrn Dr. KARWEIL für die Lieferung von flüssigem Wasserstoff.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

Mai 1939.

Berichtigung

zu der Arbeit

„Untersuchung der Umwandlungen der kondensierten Halogenwasserstoffe mit dem Polarisationsmikroskop“

von A. KRUIS und R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 427.

In unserer Arbeit ist durch ein Versehen der Druckerei ein sinnentstellender Fehler dadurch entstanden, daß in der zusammenfassenden Inhaltsübersicht im vorletzten Satz das Wort *keine* vor Umkristallisation weggelassen wurde. Dieser Satz muß richtig heißen: „Bei den unteren Umwandlungen von *HBr* und *HJ* findet **keine** Umkristallisation statt“.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.

Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

D.-A. II. Vj. 39. 1200.

Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VII¹⁾.

Die thermische Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln²⁾.

Von

G. V. Schulz, A. Dinglinger und E. Husemann.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 5. 39.)

Es wird die thermische Polymerisation des Styrols in einer Reihe von Kohlenwasserstoffen (Cyclohexan, Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Diäthylbenzol) bei 100° und 132° C unter Variation der Konzentration untersucht. Luftsauerstoff wird strengstens ausgeschlossen. Für die drei Teilprozesse des Polymerisationsvorganges können folgende Mechanismen wahrscheinlich gemacht werden:

1. Der Primärakt besteht in einem Übergang eines Styrolmoleküls in einen aktivierten Zustand. Die Aktivierungsenergie des Primäraktes schwankt bei den verschiedenen Lösungsmitteln um etwa 4 kcal. Die Aktionskonstante variiert im gleichen Sinne. Da Aktivierungsenergie und Aktionskonstante in Polystyrol als Lösungsmittel (das bei der Reaktion entsteht) die gleichen sind wie im Styrol, geht der Polymerisationsprozeß von reinem Styrol nach der ersten Ordnung. Für die Geschwindigkeit des Primäraktes in Lösungsmitteln gilt die Gleichung:

$$v_A = k_1 c_{St}^2 + k_2 c_{St} c_L$$

(c_{St} bzw. c_L : Mole Styrol bzw. Lösungsmittel im Liter).

2. Der Wachstumsprozeß verläuft, wie in früheren Arbeiten ausgeführt, nach einem Radikalkettenmechanismus. Dieser wird auch durch eine kinetische Analyse der Polymerisationsanregung durch freie Radikale gestützt.

3. Der Kettenabbruch besteht in der Hauptsache in einer gegenseitigen Abstättigung zweier wachsender Ketten. Diesem überlagern sich bei geringen Konzentrationen andere kettenabbrechende Vorgänge.

I. Einleitung.

Bisher wurde die thermische Polymerisation des Styrols in reiner flüssiger Phase untersucht³⁾. Es konnte dabei bewiesen werden, daß der Polymerisationsvorgang eine Kettenreaktion ist⁴⁾. Die reaktions-

¹⁾ Bisherige Arbeiten über Kettenpolymerisationen: G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, (I) Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187; (II) **36** (1937) 184; (IV) **39** (1938) 246; G. V. SCHULZ (V) ebendort **43** (1939) 25; G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER (VI) ebendort **43** (1939) 35; im folgenden als loc. cit. I—VI zitiert.

²⁾ Gleichzeitig 219. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 218. Mitteilung: W. KERN, Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 302. ³⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I—IV. ⁴⁾ Vgl. H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932.

kinetisch am leichtesten zugängliche Reaktion, der Primärakt, schien nach der ersten Ordnung zu gehen und hatte eine Aktivierungsenergie von 23'5 kcal. Für den Kettenabbruch ergab sich als wahrscheinlichster Mechanismus der gegenseitige Abbruch zweier wachsender Ketten, was besonders leicht verständlich erscheint, wenn man als Zwischenstufen der Reaktion freie Radikale annimmt. Dieser bimolekulare Abbruchmechanismus erklärt auch sehr gut die allgemein feststellbare Tatsache, daß bei Beschleunigung der Reaktion, also bei Erhöhung der stationären Konzentration der wachsenden Ketten, der Polymerisationsgrad des Reaktionsproduktes verkleinert wird. Bei der photochemisch angeregten Polymerisation des Acrylsäure- und Methacrylsäureesters konnte MELVILLE¹⁾ diesen Abbruchmechanismus auch für den Dampfzustand als gültig nachweisen.

Wenn auch die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten der Polymerisationsreaktionen bereits bei der Polymerisation im unverdünnten Zustand deutlich in Erscheinung treten, kann man die Reaktionsordnung und genauere Einzelheiten der Teilvorgänge erst dann erfahren, wenn man die Konzentration der reagierenden Stoffe variabel gestaltet, also im Dampfzustand oder in Lösung polymerisiert. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß Lösungsmittel sehr oft nicht nur als Verdünnungsmittel wirken, sondern mehr oder weniger aktiv in den Reaktionsmechanismus eingreifen. Diese Einflüsse kann man zum Teil voneinander trennen, wenn man verschiedene Lösungsmittel miteinander vergleicht. Man muß daher von vornherein mit breit angelegten Versuchsserien arbeiten.

Gelegentlich wird die Ansicht vertreten, daß es für die Aufklärung der Elementarprozesse günstiger ist, im Gaszustand zu polymerisieren¹⁾. Das ist jedoch nur sehr bedingt zutreffend. Ein wichtiges Hilfsmittel zur Aufklärung des Polymerisationsmechanismus ist die Untersuchung der Reaktionsprodukte. Bei Polymerisationen im Gaszustand ist jedoch die anfallende Menge so gering, daß eine genaue Identifizierung des Polymeren sehr erschwert ist, übrigens bisher auch noch nicht durchgeführt wurde²⁾. Ferner ist der Polymerisationsgrad des entstehenden Produktes nur sehr klein, so daß man die Vorgänge, die zur Bildung wirklicher Makromoleküle führen, nicht ohne weiteres in die Hand bekommt.

Auch die Ansicht, daß Gaspolymerisationen kinetisch einfacher sind als solche im kondensierten Zustand, konnte bisher nicht bestätigt werden. Die Reaktion in

¹⁾ H. W. MELVILLE, Proc. Roy. Soc. London (A) **163** (1937) 511; **167** (1938) 99.

²⁾ Mit Ausnahme der in einer kurzen Mitteilung angegebenen Versuche von H. MARK und J. W. BREITENBACH, Atti Accad. Lincei X. Congresso Intern. Chim. **1938**, 335.

der Gasphase hat fast immer heterogenen Charakter, da die Wand eine sehr erhebliche Rolle spielt und andererseits das Reaktionsprodukt nicht gasförmig ist und sich daher als Wandbelag oder feiner Nebel abscheidet. Ferner ist es bisher nicht möglich gewesen, die Polymerisation im Gaszustand rein thermisch durchzuführen¹⁾. Regt man die Polymerisation durch Einstrahlung von ultravioletem Licht an, so bilden sich meist gleichzeitig angeregte Quecksilberatome und möglicherweise auch Wasserstoffatome²⁾, so daß wieder ein ziemlich komplizierter Reaktionsverlauf entsteht.

So haben Polymerisationen im Gaszustand ihre Bedeutung bei der Lösung von Teilfragen, jedoch zur Aufklärung von Reaktionen, bei denen makromolekulare Stoffe entstehen, sind Polymerisationsversuche im kondensierten Zustand unentbehrlich.

Um auf Grund der für die Gesamtreaktion charakteristischen Daten (Bruttogeschwindigkeit v_B , und mittlerer Polymerisationsgrad P) Schlüsse auf die Teilreaktionen ziehen zu können, stehen uns, wie früher gezeigt wurde³⁾, zwei Beziehungen zur Verfügung. Die Geschwindigkeit des Primäraktes v_A ist

$$v_A = v_B / P. \quad (1)$$

Sie ist also leicht zugänglich, da Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad unmittelbar gemessen werden. Für die Geschwindigkeit des Kettenwachstums v_B und des Kettenabbruchs v_G gilt

$$v_B / v_G = P, \quad (2)$$

wir bekommen hier also nur den Quotienten zweier Geschwindigkeiten. Polymerisiert man jedoch unter Variation der Konzentration und beeinflußt durch Katalysatoren den Primärakt, so kann man aus den hierdurch hervorgerufenen Veränderungen des Polymerisationsgrades auch über Wachstum und Abbruch als einzelne Reaktionen nähere Aufklärung erlangen.

Kennt man Reaktionsordnung, Aktivierungswärme und sterischen Faktor einer Teilreaktion, so läßt sich zwar im allgemeinen noch kein bestimmter Reaktionsmechanismus für sie mit Sicherheit angeben, jedoch läßt sich die sehr große Anzahl der von vornherein möglichen Mechanismen auf sehr wenige einschränken, die mit den Versuchsergebnissen in Übereinstimmung stehen. Um zwischen diesen dann endgültig entscheiden zu können, ist meist ein sehr großes Erfahrungs-

¹⁾ Bei Erhitzung auf einige Hundert Grad reagieren zwar alle ungesättigten Verbindungen miteinander, jedoch geht die Reaktion meist nur bis zum Dimeren (vgl. z. B. HARKNESS, KISTIAKOWSKY und MEARS, J. chem. Physics 5 (1937) 682).

²⁾ H. W. MELVILLE, Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 258; G. GEE, ebendort 34 (1938) 712. ³⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I.

material nötig. Im folgenden wird gezeigt, daß sich die Diskussion bei allen Teilprozessen des Polymerisationsvorganges bereits auf sehr wenige Möglichkeiten einschränken läßt.

Vielfach wird angenommen, daß die Polymerisation auf rein thermischem Wege nicht angeregt werden könnte, sondern daß immer katalytische Einflüsse mit im Spiele seien. Besonders verbreitet ist die Anschauung, daß der Luftsauerstoff mit dem Monomeren oder dem Lösungsmittel Peroxyde bilde, die bekanntlich starke Polymerisationsbeschleuniger sind. Für das Styrol können wir diese Annahme ausschließen, denn die Polymerisation tritt bei diesem auch nach sorgfältigstem Ausschluß von Sauerstoff in gut reproduzierbarer Weise ein, was bei Anwesenheit eines in unkontrollierbarer Menge vorhandenen Katalysators nicht möglich wäre. Auch der Befund von BREITENBACH, SPRINGER und HOREISHY¹⁾, daß die Polymerisation von sauerstofffreiem Styrol durch Hydrochinon nicht verhindert wird, ist ein Beweis dafür, daß Peroxyde bei der thermischen Polymerisation keine Rolle spielen, denn Hydrochinon würde diese zerstören und müßte damit eine durch sie verursachte Polymerisation verhindern oder zumindest stark hemmen.

Diese Arbeit wurde vor 3 Jahren begonnen, und einige ihrer Ergebnisse wurden bereits in früheren Veröffentlichungen mitgeteilt²⁾. Die hier vorgetragenen Resultate weichen zum Teil etwas von den früher mitgeteilten ab, was teils an der im Verlaufe der Arbeit verbesserten Versuchsmethode liegt, teils daran, daß die Molekulargewichtsbestimmungen durch eine genauere Untersuchung der Polymolekularität präzisiert werden konnten³⁾. Inzwischen sind über den gleichen Gegenstand zwei Arbeiten von SUESS und Mitarbeitern⁴⁾ erschienen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten stimmen qualitativ mit den unseren überein, wenn sich im einzelnen auch quantitative Unterschiede ergeben. Auch unsere Interpretation der Messungen weicht von der SUESSschen in wesentlichen Punkten ab. Bei der Diskussion der Versuchsergebnisse wird auf diese Arbeiten näher eingegangen werden.

1) J. W. BREITENBACH, A. SPRINGER und K. HOREISCHY, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 1438. 2) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. II. — G. V. SCHULZ, Ergebnisse der exakt. Naturwiss. **17** (1938) 367. 3) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, loc. cit. VI. 4) H. SUESS, K. PILCH und H. RUDORFER, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 361; H. SUESS und H. SPRINGER, ebendort **181** (1937) 81.

II. Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Das Molekulargewicht M der entstandenen Produkte wurde viscosimetrisch nach der STAUDINGERSchen Gleichung

$$M = \frac{1}{\bar{K}_m} \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \quad (3)$$

bestimmt. Hierin ist η_{sp} die spezifische Viscosität einer Lösung des Stoffes mit der (in Grundmolen pro Liter gerechneten) Konzentration c_{gm} . Die K_m -Konstante gilt für unfraktionierte Polymerisate. Wir ermitteln sie dadurch, daß wir den Stoff in Fraktionen zerlegen, deren Molekulargewicht wir osmotisch bestimmen und deren spezifische Viscosität wir in verdünnter Lösung messen. Wie in einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ nachgewiesen wurde, hängt die K_m -Konstante einer Fraktion folgendermaßen mit der eines Polymerisates zusammen:

$$\bar{K}_m = 1.43 K_m, \quad (4)$$

da das viscosimetrische Molekulargewicht eines Polymerisates höher ist als das einer Fraktion von gleichem mittleren Molekulargewicht.

Tabelle 1. Bestimmung der K_m -Konstanten von in 20% iger Lösung hergestellten Polystyrolen.
(Polymerisationstemperatur 132° C; Umsatz etwa 11%).

Lösungsmittel	Fraktion	M (osmotisch)	η_{sp}/c_{gm}	$K_m \cdot 10^4$
unverdünnt ²⁾	3	110000	5.6	0.51
	4	175000	8.7	0.50
	5	195000	10.0	0.51
	6	335000	17.0	0.51
Benzol	4	68000	3.65	0.53 ₅
	5	105000	5.2	0.50
	7	175000	8.8	0.50 ₅
Toluol	2	58000	2.95	0.51
	4	108000	5.4	0.50
	6	146000	7.15	0.49
Äthylbenzol	4	37000	1.95	0.52 ₅
	5	95500	4.75	0.50
	9	119000	6.1	0.51

Mittelwert: $0.51 \cdot 10^{-4}$.

Die K_m -Konstanten für die bei 100° und 132° hergestellten Polystyrole wurden in einer früheren Arbeit bestimmt³⁾. Es mußte jedoch nachgeprüft werden, ob die Konstanten nicht durch die Verdünnung

¹⁾ G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, loc. cit. VI. ²⁾ Diese Werte sind der Arbeit von G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN (loc. cit. II) entnommen. ³⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. II.

beeinflusst wurden. Zu diesem Zweck wurden Polymerisate, die aus 20%iger Lösung in Benzol, Toluol und Äthylbenzol (bei 132°) thermisch hergestellt waren, fraktioniert und die K_m -Konstanten der Fraktionen bestimmt. Der Umsatz wurde ebenso wie bei den kinetischen Messungen nur bis zu ungefähr 11 % durchgeführt. In Tabelle 2 sind diese Messungen zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die K_m -Konstante durch die Verdünnung nicht beeinflusst wird. Wir können daher für die Bestimmung des Polymerisationsgrades nach Gleichung (3) die in der Tabelle 2 angegebenen Konstanten benutzen.

Tabelle 2. K_m -Konstanten.

Polymerisations- temperatur ° C	$K_m \cdot 10^4$	$\bar{K}_m \cdot 10^4$
100·5	0·57 ¹⁾	0·815
132	0·51	0·73

Aus der Unabhängigkeit der K_m -Konstanten von der Verdünnung läßt sich schließen, daß der Vorgang, der zur Molekülverzweigung führt, durch das Lösungsmittel nicht beeinflusst wird. Die aus diesem Befund zu ziehenden Folgerungen sollen in einer späteren Arbeit besprochen werden.

III. Reaktionskinetische Messungen.

a) Die Bruttoreaktion.

Die Bestimmung der Bruttogeschwindigkeit geschah in der Weise, daß für jede Konzentration vier Proben eingeschmolzen, dann gleichzeitig in den Thermostaten hineingestellt und danach je zwei zu verschiedenen Zeiten herausgenommen wurden. Umsatz und Polymerisationsgrad der gleich lange erhitzten Proben stimmten innerhalb 5 % überein. In der Tabelle 3 sind zwei Meßreihen der Polymerisation in Toluol wiedergegeben. Aus dem nach den angegebenen Zeiten gemessenen Prozentsatz an polymerer Substanz wurde die Bruttogeschwindigkeit v_{Br} berechnet. Sämtliche Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Arbeit sind in Mol pro Liter pro sec angegeben²⁾.

¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. II. ²⁾ Die Konzentrationen gelten für Zimmertemperatur, sie stimmen daher nicht genau mit denen überein, bei denen die Reaktion stattfand. Trotzdem sind auch in den nachfolgenden Rechnungen diese Konzentrationen eingesetzt, da die Dichte der über ihren Siedepunkt erhitzten Flüssigkeiten nicht bekannt ist.

Tabelle 3. Reaktionsgeschwindigkeit und Polymerisationsgrad bei der Polymerisation von Styrol in Toluol in verschiedenen Konzentrationen (Einzelwerte).

Konzentration Mol/l	Zeit Std.	Umsatz %	v_{Br}	η_{sp}/c_{gm}	\bar{P}
Polymerisationstemperatur: 100° C					
0·605	45	5·08	$1·9 \cdot 10^{-7}$	6·95	820
0·605	75	8·31	$1·85 \cdot 10^{-7}$	6·8	800
0·97	24	4·25	$4·76 \cdot 10^{-7}$	9·2	1085
0·97	48	9·02	$5·05 \cdot 10^{-7}$	9·2	1085
1·94	10	4·00	$21·5 \cdot 10^{-7}$	13·0	1530
1·94	20	7·98	$21·5 \cdot 10^{-7}$	13·0	1530
3·88	5	4·43	$95·5 \cdot 10^{-7}$	16·8	1980
3·88	10	8·67	$93·5 \cdot 10^{-7}$	16·5	1950
5·82	3	4·16	$224 \cdot 10^{-7}$	18·6	2190
5·82	6	8·32	$224 \cdot 10^{-7}$	17·7	2090
Polymerisationstemperatur: 132° C					
0·605	7	5·33	$1·28 \cdot 10^{-6}$	3·3	435
0·605	14	10·58	$1·27 \cdot 10^{-6}$	3·3	435
0·97	4	5·4	$3·6 \cdot 10^{-6}$	4·7	620
0·97	8	10·4	$3·5 \cdot 10^{-6}$	4·6	605
1·94	1·5	4·5	$16·1 \cdot 10^{-6}$	6·9	910
1·94	3	8·95	$16·05 \cdot 10^{-6}$	6·75	890
3·88	1	7·1	$76·5 \cdot 10^{-6}$	9·55	1260
3·88	2	15·0	$81 \cdot 10^{-6}$	9·5	1250
5·82	0·5	5·5	$177 \cdot 10^{-6}$	11·0	1450
5·82	1	10·95	$177 \cdot 10^{-6}$	10·6	1395

In den Tabellen 4 und 5 sind die Meßergebnisse für fünf verschiedene Lösungsmittel zusammengestellt. Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad sind Mittelwerte aus mindestens je vier Einzelwerten. Von SUESS und SPRINGER¹⁾ wird angegeben, daß die Bruttogeschwindigkeit annähernd zweiter Ordnung ist. Um dieses nachzuprüfen, ist in der letzten Spalte der Tabellen der Quotient v_{Br}/c_{St}^2 angegeben (c_{St} ist die Styrolkonzentration in Mol pro Liter). Man sieht, daß diese einen ausgesprochenen Gang hat, so daß die Annahme von SUESS und SPRINGER höchstens eine sehr grobe Näherung darstellt. Um eine eingehende Aufklärung über den Reaktionsmechanismus zu erhalten, ist es überhaupt zweckmäßiger, von den Teilreaktionen anstatt von der Gesamtreaktion auszugehen. Dieses ist besonders für den Primärakt leicht durchführbar.

¹⁾ H. SUESS und H. SPRINGER, loc. cit.

Tabelle 4. Meßergebnisse bei 100° C.

Lösungsmittel	c_{St}	$v_{Br} \cdot 10^7$	η_{sp}/c_{gm}	\bar{P}	$\frac{v_{Br}}{c_{St}} \cdot 10^7$
unverdünnt	8.72	490	18.3	2160	6.45
Cyclohexan	0.605	1.8	9.4	1105	4.95
	0.97	5.05	12.1	1430	5.4
	1.51	13.0	14.0	1650	5.7
	3.88	92	18.3	2160	6.15
	5.82	225	18.5	2180	6.6
Benzol	0.605	1.85	8.5	1000	5.1
	1.008	5.7	11.5	1355	5.6
	2.52	38.0	15.6	1840	6.0
	6.05	252	18.0	2125	6.9
Toluol	0.605	1.87	6.9	810	5.1
	0.97	4.9	9.2	1085	5.2
	1.94	21.5	13.0	1530	5.7
	3.88	94.5	16.7	1970	6.3
Äthylbenzol	5.82	224	18.2	2140	6.6
	0.605	2.7	3.85	455	7.4
	1.008	7.8	5.85	690	7.65
	3.02	62	11.15	1315	6.9
Diäthylbenzol	6.05	265	16.2	1910	7.3
	0.705	3.2	2.65	312	6.4
	1.51	15.8	5.1	600	6.9
	3.02	53.8	8.8	1040	6.0
	6.05	250	15.6	1830	6.9

Tabelle 5. Meßergebnisse bei 132° C.

Lösungsmittel	c_{St}	$v_{Br} \cdot 10^6$	η_{sp}/c_{gm}	\bar{P}	$\frac{v_{Br}}{c_{St}} \cdot 10^6$
unverdünnt	8.72	433	11.3	1490	5.0
Cyclohexan	0.485	0.78	3.65	482	3.3
	0.605	1.26	4.05	535	3.45
	0.97	3.28	5.75	758	3.5
	1.51	8.83	6.8	900	3.9
	1.94	15.5	7.8	1030	4.15
	3.02	40.0	9.3	1220	4.45
	6.05	180	10.9	1435	4.95
Benzol	0.504	0.79	3.45	455	3.1
	0.605	1.12	3.6	475	3.05
	1.008	3.75	5.2	685	3.7
	2.52	27.3	8.3	1090	4.3
	6.05	195	11.0	1450	5.35
Toluol	0.605	1.27	3.3	435	3.5
	0.97	3.57	4.65	615	3.8
	1.94	16.1	6.85	900	4.3
	3.88	79	9.5	1255	5.25
	5.82	177	10.8	1420	5.25
Äthylbenzol	0.605	1.72	2.2	290	4.7
	1.008	5.05	3.15	415	5.0
	3.02	46.5	6.7	880	5.15
	6.05	198	10.0	1320	5.45

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Lösungsmittel	c_{St}	$v_{Br} \cdot 10^6$	η_{sp}/c_{gm}	\bar{P}	$\frac{v_{Br}}{c_{St}^2} \cdot 10^6$
Diäthylbenzol	0.705	2.25	1.54	202	4.5
	1.51	12.3	3.25	430	5.4
	3.02	45.6	5.4	710	5.15
	6.05	205	9.4	1240	5.62

Die von uns gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten stimmen im allgemeinen mit denen, die STUSS und Mitarbeiter angeben, ziemlich gut überein. In einigen Fällen (Toluol) sind sie niedriger, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß bei unseren Versuchen der Luftsauerstoff vollständiger ausgeschlossen wurde. Unsere Polymerisationsgrade weichen von denen von STUSS und Mitarbeitern zum Teil erheblich ab. Das kommt einerseits daher, daß unsere Viscositätswerte in einigen Fällen höher liegen. Hauptsächlich kommt es jedoch dadurch zustande, daß die Autoren unsere früheren K_m -Konstanten benutzen, die nach den neueren Versuchen um etwa 10% zu korrigieren sind. Außerdem berücksichtigen die Autoren nicht, daß die K_m -Konstanten von der Polymerisationstemperatur abhängen.

In den Fig. 1 und 2 sind die Polymerisationsgrade in Abhängigkeit von der Styrolkonzentration dargestellt. Sie variieren in einem Bereich von etwa einer Größenordnung. Würden die Polymerisationsgrade der Wurzel aus der Styrolkonzentration proportional sein, wie wir

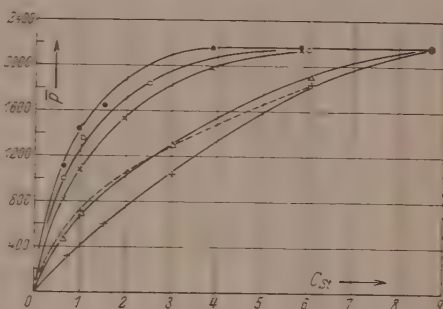


Fig. 1. Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Styrolkonzentration in verschiedenen Lösungsmitteln bei 100° C.

● Cyclohexan. ○ Benzol. × Toluol.
△ Äthylbenzol. — Diäthylbenzol.

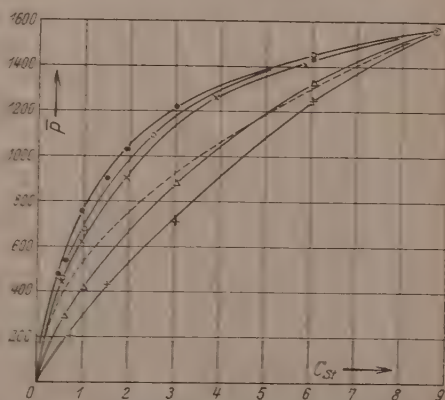


Fig. 2. Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Styrolkonzentration bei 132° C. (Bezeichnungen wie in Fig. 1.)

es in einer früheren Arbeit¹⁾ annahmen, so müßten sie auf der gestrichelten Linie liegen. Wie man sieht, treten bedeutende Abweichungen nach beiden Seiten auf, auf die im Abschnitt III d genauer eingegangen wird.

b) Der Primärakt.

Aus den Daten der Tabellen 4 und 5 läßt sich nach Gleichung (1) die Geschwindigkeit des Primäraktes v_A ausrechnen. Diese ist in der 2. Spalte der Tabelle 6 und 7 eingetragen. Wäre der Primärakt eine

Tabelle 6. Auswertung der Messungen bei 100° C.

c_{St} Mol/l	$v_A \cdot 10^9$ Mol/l · sec	$\frac{v_A}{c_{St}} \cdot 10^9$	$\frac{v_A}{c_{St}^2} \cdot 10^9$	$\frac{c_L}{c_{St}}$	$\bar{P} \sqrt{v_A} \cdot 10^2$
a) unverdünnt					
8.72	22.7	2.60	0.298	0	32.5
b) Cyclohexan					
0.605	0.165	0.27	0.48	14.25	1.42
0.97	0.355	0.365	0.38	8.48	2.69
1.51	0.785	0.52	0.345	5.07	4.63
3.88	4.25	1.09	0.28	1.33	14.1
5.82	10.2	1.75	0.30	0.53	22.1
6.05	10.5	1.75	0.29	0.47	22.3
c) Benzol					
0.605	0.185	0.305	0.505	17.35	1.36
1.008	0.42	0.42	0.415	9.89	2.76
2.52	2.09	0.82	0.33	3.18	8.29
6.05	11.85	1.96	0.325	0.572	23.05
d) Toluol					
0.605	0.23	0.38	0.63	14.5	1.23
0.97	0.45	0.47	0.485	8.64	2.3
1.94	1.40	0.725	0.375	3.78	5.75
3.88	4.8	1.24	0.32	1.35	13.6
5.82	10.5	1.80	0.31	0.54	21.9
e) Äthylbenzol					
0.605	0.59	0.98	1.6	12.7	1.15
1.008	1.13	1.12	1.1	7.24	2.32
3.02	4.7	1.56	0.515	1.79	9.05
6.05	13.9	2.35	0.38	0.42	22.6
f) Diäthylbenzol					
0.705	1.05	1.49	2.11	5.92	0.995
1.51	2.63	1.74	1.15	5.325	3.08
3.02	5.17	1.71	0.565	4.21	7.48
6.05	13.6	2.24	0.37	1.975	21.4

¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. II.

Tabelle 7. Auswertung der Messungen bei 132° C.

c_{St} Mol/l	$v_A \cdot 10^8$ Mol/l · sec	$\frac{v_A}{c_{St}} \cdot 10^8$	$\frac{v_A}{c_{St}^2} \cdot 10^8$	$\frac{c_L}{c_{St}}$	$\bar{P} \sqrt{v_A} \cdot 10^2$
a) unverdünnt					
8.72	28.1	3.22	0.369	0	79
b) Cyclohexan					
0.485	0.165	0.335	0.69	17.84	1.95
0.605	0.235	0.39	0.645	14.25	2.6
0.97	0.435	0.445	0.46	8.48	5.0
1.51	0.975	0.645	0.425	5.07	8.95
1.94	1.45	0.75	0.385	3.67	12.4
3.02	3.27	1.08	0.36	1.98	22.0
6.05	12.6	2.09	0.345	0.47	50.7
c) Benzol					
0.504	0.175	0.35	0.69	21.1	1.88
0.605	0.235	0.385	0.635	17.35	2.30
1.008	0.55	0.54	0.535	9.89	5.07
2.52	2.50	1.00	0.395	3.18	17.3
6.05	13.45	2.22	0.365	0.57	52.9
d) Toluol					
0.605	0.29	0.485	0.80	14.5	2.35
0.97	0.585	0.60	0.62	8.64	4.68
1.94	1.79	0.92	0.475	3.78	12.05
3.88	6.25	1.62	0.415	1.35	31.4
5.82	12.5	2.14	0.365	0.54	50.1
e) Äthylbenzol					
0.605	0.59	0.98	1.62	12.7	2.23
1.008	1.22	1.21	1.20	7.24	4.58
3.02	5.30	1.76	0.58	1.79	20.25
6.05	15.0	2.48	0.41	0.418	51.3
f) Diäthylbenzol					
0.705	1.11	1.58	2.24	8.40	2.14
1.51	2.88	1.91	1.26	3.53	7.21
3.02	6.43	2.13	0.705	1.395	18.0
6.05	16.5	2.73	0.451	0.324	49.8

Reaktion erster Ordnung, so müßte seine Geschwindigkeit der Styrolkonzentration proportional sein, es wäre also

$$v_A/c_{St} = \text{const.} \quad (5)$$

Wäre es eine Reaktion zweiter Ordnung, so müßte

$$v_A/c_{St}^2 = \text{const} \quad (6)$$

sein. Diese Quotienten sind in der 3. und 4. Spalte der Tabellen 6 und 7 eingetragen. Es zeigt sich, daß keiner von beiden konstant ist, sondern daß die Reaktionsordnung zwischen diesen beiden Möglichkeiten liegt, und zwar für jedes Lösungsmittel in anderer

Weise. Die Lösungsmittel haben also einen ziemlich ausgeprägten Einfluß auf die Reaktion.

Nimmt man an, daß ein Styrolmolekül entweder durch den Stoß eines anderen Styrolmoleküls oder eines Lösungsmittelmoleküls angeregt wird, so kann man die Geschwindigkeit des Primäraktes als die Summe der Geschwindigkeiten zweier bimolekularer Reaktionen auffassen. Bezeichnet man mit c_L die Anzahl Mole des Lösungsmittels im Liter, mit c_{St} die entsprechende Zahl für das Styrol, so wäre demgemäß¹⁾

$$v_A = k_1 c_{St}^2 + k_2 c_L c_{St}. \quad (7)$$

Gleichung (7) läßt sich allerdings ebenso gut mit einem unimolekularen Reaktionsmechanismus vereinen. Nehmen wir z. B. an, daß der Primärakt in einer inneren Umlagerung eines Styrolmoleküls besteht, die unimolekular erfolgt, so wäre

$$v_A = k_A c_{St}. \quad (8)$$

Nun wird im allgemeinen die Konstante k_A von dem umgebenden Medium abhängen, und zwar wird sie von der Art des Lösungsmittels und der Konzentration der beiden Komponenten beeinflusst werden. Macht man die einfache und in erster Näherung sicher zutreffende Annahme, daß der Einfluß der beiden Komponenten ihren Konzentrationen proportional ist, so erhält man

$$k_A = k_1 c_{St} + k_2 c_L, \quad (9)$$

wobei k_1 die Reaktionskonstante in reinem Styrol, k_2 diese Konstante in großem Überschuß des Lösungsmittels ist. Setzt man (9) in (8) ein, so erhält man wieder Gleichung (7).

Nach Division von (7) durch c_{St}^2 erhält man

$$\frac{v_A}{c_{St}^2} = k_1 + k_2 \frac{c_L}{c_{St}}. \quad (10)$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung kann man graphisch nachprüfen, indem man v_A/c_{St}^2 gegen das Molverhältnis von Lösungsmittel und Styrol aufträgt. Hierbei muß sich für jedes Lösungsmittel eine Gerade ergeben, deren Ordinatenabschnitt gleich der Reaktionskonstante k_1 für die Aktivierung in reinem Styrol ist. Die Neigung k_2 gibt die Reaktionskonstante für die Aktivierung im Überschuß des Lösungs-

¹⁾ SUESS, PILCH und RUDORFER (loc. cit.) geben anstatt Gleichung (7) folgende Gleichung an: $v_A = k_1 c_{St} + k_2 (N - c_{St}) c_{St}$, worin N die Gesamtzahl der Mole im Liter bedeutet. Das ist nicht ganz korrekt, da bei Änderung des Mischungsverhältnisses N nicht konstant bleibt.

mittels an. In den Fig. 3 und 4 sind die Versuchsergebnisse in dieser Weise aufgetragen.

Man sieht, daß die Werte für jedes Lösungsmittel recht befriedigend auf einer Geraden liegen. Die Abweichungen halten sich völlig innerhalb der Fehlergrenzen, die bei dieser Auftragung in vergrößertem Maßstab in Erscheinung treten, da für die Messungen bei kleinen Konzentrationen, in denen die Versuchsfehler am größten sind, auch der Quotient v_A/c_{St}^2 die größten Werte annimmt. Es zeigt sich also, daß Gleichung (7) recht gut erfüllt ist. Die Reaktionskonstanten für Styrol (k_1) und die verschiedenen Lösungsmittel (k_2) sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Sie wechseln für die verschiedenen Lösungsmittel sehr stark. Cyclohexan und Benzol aktivieren nur sehr wenig und je mehr Substituenten im Molekül sind, um so stärker ist die aktivierende Wirkung.

Die gestrichelten Linien in der Fig. 3 gelten für ein Lösungsmittel, in dem die Reaktionskonstante denselben Wert hat wie im Styrol. Merkwürdigerweise liegen auf dieser Linie die entsprechenden Punkte für das Polystyrol, wenn man dessen Konzentration in Grundmolen pro Liter rechnet¹⁾. Die Konstante des Polystyrols (k_2) stimmt also mit der des Styrols (k_1)

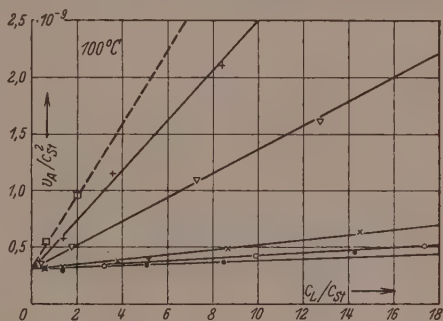


Fig. 3. Geschwindigkeit des Primäraktes v_A in verschiedenen Lösungsmitteln, nach Gleichung (10) aufgetragen, bei 100°C . (Bezeichnungen wie in Fig. 1.)

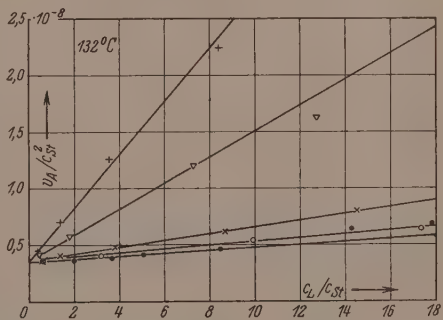


Fig. 4. Geschwindigkeit des Primäraktes v_A in verschiedenen Lösungsmitteln nach Gleichung (10) aufgetragen bei 132°C .

¹⁾ Berechnet nach den Messungen von SCHULZ und HUSEMANN, loc. cit. II.

auffallend gut überein. Darauf ist es zurückzuführen, daß die thermische Polymerisation des reinen Styrols so gut nach der ersten Ordnung geht wie wir in einer früheren Arbeit¹⁾ fanden.

Aus den zu den beiden Meßtemperaturen gehörenden Reaktionskonstanten lassen sich die Konstanten der ARRHENIUSSchen Gleichung

$$k_2 = A_2 e^{-q_2/RT}$$

ausrechnen. Sie sind in den beiden letzten Spalten der Tabelle 8 angegeben. Die Aktivierungsenergie fällt vom Cyclohexan zum Diäthylbenzol um etwa 4 kcal ab. Auffällig ist, daß die Aktionskonstante A_2 einen Gang im gleichen Sinne zeigt. Eine derartige Gesetzmäßigkeit fanden FAIRCLOUGH und HINSHELWOOD²⁾ für Reaktionen bei Wechsel des Lösungsmittels. Die Veränderung der ARRHENIUSSchen Konstanten durch die fünf Lösungsmittel hält sich auch den Absolutbeträgen nach innerhalb der Grenzen, die auch sonst bei Wechsel des Lösungsmittels beobachtet werden.

Tabelle 8. Reaktionskonstanten des Primäraktes in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$k_2 \cdot 10^{10}$ 100° C	$k_2 \cdot 10^{10}$ 132° C	k_2/k_1 100° C	q_2 kcal	$A_2 \cdot 10^{-4}$
Cyclohexan	0·075	1·25	0·024	26·2 ± 2	1·8
Benzol	0·115	1·7	0·037	25·2 ± 2	0·72
Toluol	0·21	2·9	0·065	24·7 ± 1	0·68
Äthylbenzol	1·05	11·5	0·34	21·8 ± 1	0·065
Diäthylbenzol	2·2	23·5	0·70	22·0 ± 1	0·18
Styrol ³⁾	3·15	36	1·00	23·3 ± 0·5	1·5

Es wurden bisher eine ganze Reihe von Reaktionsmechanismen für den Primärakt vorgeschlagen⁴⁾. Die wichtigsten hiervon sind folgende:

1. Zerfall des Monomeren in zwei radikalartige Bruchstücke. Die Abspaltung eines H-Atoms würde beispielsweise 95 kcal erfordern;

¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. II. ²⁾ R. A. FAIRCLOUGH und C. N. HINSHELWOOD, J. chem. Soc. London 1937, 538. ³⁾ Die Konstante für das Styrol ist um etwa eine Größenordnung kleiner als in einer früheren Arbeit (loc. cit. II) angegeben wurde, da sie hier unter Zugrundelegung eines bimolekularen Mechanismus ausgerechnet wurde. Eine weitere Abweichung kommt dadurch herein, daß die Polymerisationsgrade etwa 10% höher sind, als früher angegeben.

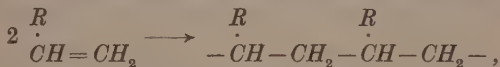
⁴⁾ Vgl. P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 241; G. V. SCHULZ, Ergebnisse d. exakt. Naturwiss. 17 (1938) 367.

die Sprengung einer $C-C$ -Bindung einen Energiebetrag von ähnlicher Größe. In aromatischen und ungesättigten Molekülen können allerdings derartige Trennungsarbeiten als Folge einer Mesomerie zwischen verschiedenen Elektronenstrukturen wesentlich herabgesetzt werden¹⁾. Diese sind beim Styrol besonders zahlreich, jedoch ist wohl kaum anzunehmen, daß hierdurch eine Trennungsarbeit bis auf den Betrag von 23·5 kcal erniedrigt werden kann.

2. Durch Interferenz innerer Schwingungen gerät das Molekül in einen angeregten Zustand, der es zur Reaktion mit einem weiteren Molekül befähigt. Dieser angeregte Zustand könnte auch in einer energiereicheren isomeren Form bestehen.

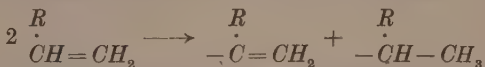
3. Durch Stoß eines Nachbarmoleküls wird ein Monomeres in einen reaktionsfähigen (angeregten) Zustand versetzt.

4. Ein mehr „chemischer“ Mechanismus wäre folgender:



der nach FLORY²⁾ eine Aktivierungsenergie von etwa 25 bis 30 kcal erfordert.

5. Der Übergang eines H -Atoms unter Bildung zweier Radikale



erfordert nach FLORY einen Energieaufwand von etwa 50 kcal.

Wegen der zu hohen Aktivierungsenergien kommen die Mechanismen 1. und 5. von vornherein nicht in Frage. Die Bildung eines Distyrolradikals nach 4. ist nicht sehr wahrscheinlich, weil es dann nicht verständlich wäre, daß die verschiedenen Lösungsmittel eine dem Styrol so nahekommende aktivierende Wirkung haben. Es wäre dann auch zu erwarten gewesen, daß der Primärakt sehr viel eindeutiger der zweiten Ordnung gehorchte. Am besten erklären die Mechanismen 2. und 3. den Befund. Sie führen, wie oben gezeigt wurde, beide zur Gleichung (7), so daß sie auf reaktionskinetischem Wege nicht unterschieden werden können. Der Unterschied zwischen den beiden Mechanismen ist auch in der Tat sehr gering, da die Energie zum Übergang in den aktivierten Zustand auf jeden Fall durch Stöße der umgebenden Moleküle geliefert wird.

Als Ergebnis der Untersuchung kann also festgestellt werden, daß im Primärakt ein Styrolmolekül unter Aufnahme von etwa 25 kcal.

¹⁾ TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **43** (1937) 667.

²⁾ P. J. FLORY, loc. cit.

in einen energiereichen Zustand übergeht, der entweder ein Anregungszustand sein kann, oder auch in einer inneren Umlagerung besteht. Eine genauere Charakterisierung dieses Vorganges kann durch eine kinetische Analyse allein nicht gegeben werden.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, ob der für den Primärakt des Styrols gefundene Mechanismus allgemein bei Vinylpolymerisationen auftritt, oder auf das Styrol beschränkt ist. Es spricht manches dafür, daß letzteres der Fall ist, denn verschiedene Versuche zeigen, daß sich andere ungesättigte Verbindungen bei den hier angewandten Temperaturen nicht zur Polymerisation anregen lassen. STAUDINGER und SCHWALBACH¹⁾ zeigten z. B., daß das Vinylacetat bei 100° auch nach 6 Wochen noch keine Spur von Polymerisation erkennen läßt. Ähnliche Erfahrungen machten wir selbst am Methacrylsäure-Methylester. Es liegt daher die Annahme nahe, daß die leichte thermische Anregbarkeit der Polymerisation des Styrols an dessen spezielle Struktur gebunden ist. Es wäre z. B. denkbar, daß die Kombination der Vinylgruppe mit einem aromatischen Rest einen Aktivierungsvorgang besonders erleichtert. Da die *p*-Elektronen des Phenylrestes mit denen der Vinylgruppe ein zusammenhängendes System bilden²⁾ ist hier die Möglichkeit für Anregungszustände gegeben, die bei anderen Vinylverbindungen fortfallen.

Von SUESS und Mitarbeitern (loc. cit.) wurde der Einfluß einer Reihe chlorhaltiger Lösungsmittel untersucht, wie Chlorbenzol, Di- und Tetrachloräthan, Tetrachlorkohlenstoff. Von diesen fügt sich das Chlorbenzol gut in die Reihe von Kohlenwasserstoffen ein, die auch von uns untersucht wurden. Seine „Wirksamkeit“ entspricht bei 100° etwa der des Toluols. Die anderen chlorhaltigen Lösungsmittel üben eine deutlich beschleunigende Wirkung aus. Die Äthanderivate sind allerdings für genaue Versuche nicht geeignet, da sie bei den angewandten Temperaturen Chlorwasserstoff unter Bildung ungesättigter Produkte abspalten, so daß ganz undefinierte Bedingungen entstehen. Der Tetrachlorkohlenstoff scheint dagegen eine ausgesprochen beschleunigende (katalytische) Wirkung auf die Polymerisation auszuüben. Es zeigt sich hier vielleicht eine Verwandtschaft zum Zinntetrachlorid, das einer der stärksten Polymerisationsbeschleuniger ist, mit einer Wirksamkeit, die diejenige des Tetrachlorkohlenstoffes um einige Größenordnungen übertrifft.

c) Die Wachstumsreaktion.

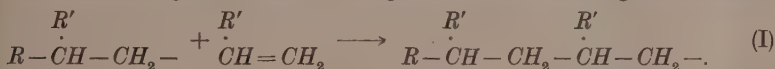
Die Wachstumsgeschwindigkeit ist bisher auf direktem Wege noch nicht zugänglich gewesen. Auf Grund früherer Versuche kann nur gesagt werden, daß das Wachstum einer Kette nach höchstens

¹⁾ H. STAUDINGER und H. A. SCHWALBACH, Liebigs Ann. Chem. 488 (1931) 8.

²⁾ Vgl. E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. 53 (1937) 827.

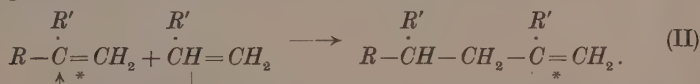
2 Minuten abgeschlossen ist¹⁾. Indirekt ist es mit Hilfe von Gleichung (2) vom Polymerisationsgrad her zu erfassen. Was man durch Auswertung von Gleichung (2) über Wachstum und Abbruch erfahren kann, soll im nächsten Abschnitt eingehend besprochen werden. Hier sollen zunächst einige grundsätzliche Überlegungen über das Kettenwachstum angestellt werden.

Über den Mechanismus des Wachstums stehen sich bisher zwei Anschauungen gegenüber. Die eine nimmt an, daß die Zwischenstufen der Reaktion freie Radikale sind²⁾. Eine wachsende Kette trägt danach an ihrem Ende eine freie Valenz, an die sich fortlaufend weitere monomere Moleküle unter Aufrechterhaltung des Radikalzustandes anlagern können. Das geschieht etwa in folgender Weise:



Erst wenn durch eine besondere Reaktion der Radikalzustand beseitigt ist (Kettenabbruch), hört das Wachstum auf.

Von anderer Seite wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem während des Wachstumsprozesses ein aktivierter Zustand der Doppelbindung aufrechterhalten bleibt (Energiekette)³⁾. Man kann ihn folgendermaßen formulieren:



Hierbei ist der aktivierte Zustand durch das Zeichen * angedeutet. Bei diesem Mechanismus springt die Aktivierung jeweils auf das neu sich anlagernde Monomere über, während dieses ein H-Atom an das vorletzte C-Atom der wachsenden Kette abgibt.

Von uns wurde in den vorangegangenen Arbeiten der Radikalmechanismus als der wahrscheinlichere angesehen und wir glauben aus folgenden Gründen diese Auffassung beibehalten zu müssen:

1. Die große Geschwindigkeit des Wachstums ist besonders leicht verständlich, wenn als Zwischenstufen Radikale auftreten.

2. Es ist sehr schwer einzusehen, daß ein Anregungszustand über mehrere Tausend Wachstumsschritte aufrechterhalten bleibt. Man müßte annehmen, daß mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bei

¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I. ²⁾ H. STAUDINGER, Buch S. 148; G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I—IV. ³⁾ J. W. BREITENBACH, Mh. Chem. 71 (1938) 721.

einer Anlagerung, wie sie obiges Schema (II) zum Ausdruck bringt, die Anregungsenergie nicht auf das angelagerte Monomere übertragen wird, zumal eine erhebliche Umlagerung stattfindet (*H*-Wanderung). Aus den sehr großen Kettenlängen (bis zu 10^4), die gemessen wurden, wäre zu schließen, daß dieses „Verlorengehen“ des Aktivierungszustandes im Verhältnis zu seiner Übertragung eine Wahrscheinlichkeit von weniger als 10^{-4} besitzt. Ein solch geringer Wert muß als sehr unwahrscheinlich angesehen werden.

3. Das Wachstum kann durch freie Radikale und Atome angeregt werden. Wie G. V. SCHULZ und G. WITTIG¹⁾ nachweisen konnten, regen Radikale vom Triphenylmethyltypus, die sich freiwillig bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen in Lösung bilden, die Polymerisation an. Der Primärakt kann in diesem Fall nur darin bestehen, daß sich ein Radikal einseitig an das Styrol, gemäß dem Schema



anlagert, worauf am benachbarten C-Atom eine freie Valenz entsteht. Von dieser aus geht dann das Wachstum weiter. Hierbei entstehen Ketten von ungefähr gleicher Länge wie bei der thermischen Polymerisation, was bei einem grundsätzlich anderen Wachstumsmechanismus kaum verständlich wäre.

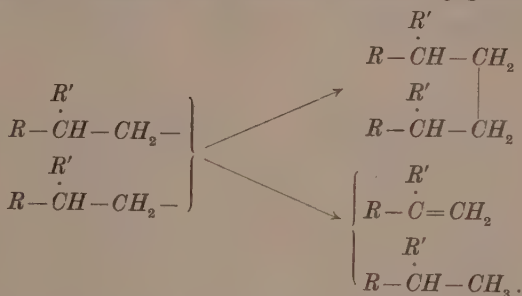
Gegen einen Radikalmechanismus scheint die verhältnismäßig kleine Aktivierungsenergie des Primäraktes zu sprechen, die zur unmittelbaren Erzeugung eines Radikals nicht ausreicht. Es ist auch wegen der im vorigen Abschnitt besprochenen Gründe nicht anzunehmen, daß der Primärakt der thermischen Polymerisation in der Erzeugung eines Radikals besteht. Wahrscheinlich bildet sich aus dem Primärprodukt erst im Verlauf der unmittelbar auf den Primärakt folgenden Reaktionsschritte ein Radikalzustand aus.

d) Der Kettenabbruch.

Läuft das Kettenwachstum über Radikale als Zwischenstufen, so muß der Abbruch in der Beseitigung des Radikalzustandes be-

¹⁾ G. V. SCHULZ und G. WITTIG, Naturwiss. **27** (1939) 387, 456. An dieser Stelle sei noch ein Versehen berichtigt, das dort bei der Berechnung der Polystyrolmenge gemacht wurde. Die gebildete Menge des Polystyrols liegt in der Größenordnung 10^{-5} (statt 10^{-7}) Mol. Im Text, den Tabellen und der Figur ist daher überall 10^{-7} durch 10^{-5} zu ersetzen. Der Anteil des Dinitrils, der in die Polymerisation eingeht, ist demzufolge 10 % (statt 0.1 %). Die Schlußfolgerungen der Mitteilung werden dadurch nicht berührt.

stehen. Das ist im allgemeinen nur durch die Reaktion zweier Radikale möglich, wobei diese sich entweder vereinigen oder durch Übergang eines H -Atoms die eine freie Valenz abgesättigt wird, während am Ende des anderen Radikals eine Doppelbindung entsteht. Folgendes Schema stellt die beiden Möglichkeiten einander gegenüber:



Beide Mechanismen sind bimolekular. Es ist also zu erwarten, daß die Abbruchgeschwindigkeit, wenn man Komplikationen durch das Lösungsmittel zunächst außer Betracht läßt, gleich dem Quadrat der Konzentration der wachsenden Ketten c^* ist:

$$v_G = k_G c^{*2}. \quad (11)$$

Für die Geschwindigkeit des Wachstums, das in der Anlagerung monomerer Moleküle an die wachsenden Ketten besteht, gilt

$$v_B = k_B c^* c_{St}. \quad (12)$$

Setzen wir (11) und (12) in Gleichung (2) ein, so erhalten wir für den Polymerisationsgrad

$$\bar{P} = \frac{k_B}{k_G} \frac{c_{St}}{c^*}. \quad (13)$$

Andererseits ist bei stationärer Reaktion

$$v_A = v_G = k_G c^{*2} \quad (14)$$

und damit

$$c^* = \sqrt{v_A / k_G}. \quad (15)$$

Aus (13) und (15) folgt dann

$$\bar{P} = \frac{k_B}{\sqrt{k_G}} \cdot \frac{c_{St}}{\sqrt{v_A}}. \quad (16)$$

Gleichung (16) wird selbstverständlich nur dann genau gelten, wenn das Lösungsmittel auf die Konstanten k_B und k_G keinen Einfluß hat, was zweifellos nur in erster Näherung zutreffen kann. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Konstante k_A ist dadurch eliminiert, daß die gemessene Geschwindigkeit des Primäraktes in Gleichung (16) mit einbezogen ist.

Aus Gleichung (16) folgt, daß bei konstanter Temperatur

$$\bar{P}v_A = \text{const } c_{St} \quad (17)$$

ist. In den Fig. 5 und 6 ist $\bar{P}v_A$ als Konzentrationsfunktion für

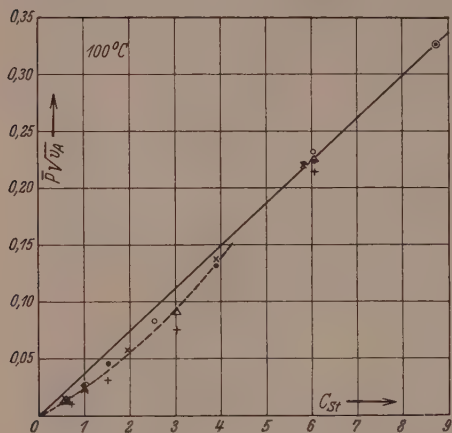


Fig. 5. Beziehung zwischen Polymerisationsgrad \bar{P} , Geschwindigkeit des Primäraktes v_A und Konzentration entsprechend Gleichung (17) bei 100° C.

(● Cyclohexan, ○ Benzol, × Toluol,
△ Äthylbenzol, + Diäthylbenzol.

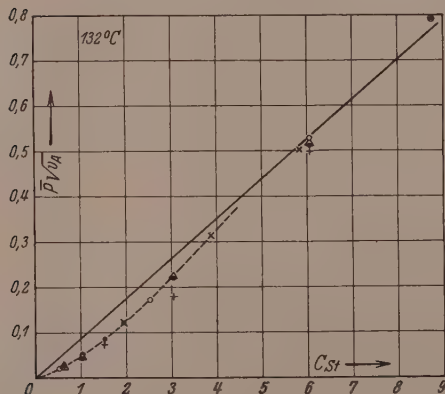


Fig. 6. Beziehung zwischen Polymerisationsgrad, Geschwindigkeit des Primäraktes und Konzentration entsprechend Gleichung (17) bei 132° C.

sämtliche in den Tabellen 6 und 7 enthaltenen Meßreihen aufgetragen. Die verschiedenen Lösungsmittel sind wieder durch verschieden gezeichnete Punkte dargestellt. Bei Gültigkeit von (17) müssen sämtliche Punkte auf einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden liegen. Es zeigt sich, daß dieses näherungsweise der Fall ist. Man kann also als hauptsächlichsten Abbruchmechanismus die Reaktion zweier wachsender Ketten ansehen.

Im Bereich kleinerer Konzentrationen machen sich stärkere Abweichungen von Gleichung (17) bemerkbar, die darauf hinweisen, daß sich hier ein anderer Abbruchmechanismus dem beschriebenen bimolekularen überlagert. Bemerkenswert ist, daß die verschiedenen Lösungsmittel mit auffallend guter Näherung eine gemeinsame Kurve ergeben. Daraus kann man schließen, daß es sich hier in erster Linie nicht um einen Lösungsmittelinfluß handelt, son-

dern um einen Verdünnungseffekt. Am einfachsten wäre die Interpretation, daß sich dem bimolekularen ein unimolekularer Abbruchmechanismus überlagert, der natürlich bei wachsender Verdünnung immer stärker hervortreten muß.

Wächst das Molekül nach zwei Seiten, so könnte der Abbruch innermolekular zwischen den beiden Enden eines Moleküls geschehen. Wächst es nur nach einer Seite, so könnte der Abbruch z. B. durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms in folgender Weise:



vor sich gehen. Auch an eine Reaktion mit einem Lösungsmittelmolekül unter Übergang eines *H*-Atoms (und Bildung eines neuen Radikals) wäre zu denken. Doch erscheint das als weniger wahrscheinlich in Anbetracht der Tatsache, daß sich die verschiedenen Lösungsmittel so wenig unterscheiden. — Es wäre ferner möglich, daß die Gefäßwand den normalen Abbruch beschleunigt¹⁾. Auch dieser Effekt müßte sich bei wachsender Verdünnung verstärken.

Da freie Radikale sehr viele Reaktionsmöglichkeiten haben, ist ganz allgemein anzunehmen, daß sich bei wachsender Verdünnung dem bimolekularen Abbruch alle möglichen anderen abbrechenden Reaktionen überlagern.

Sind die vorangegangenen Überlegungen richtig, so müßte die zusätzliche Abbruchreaktion gegenüber dem Abbruch durch Reaktion zweier Ketten sehr stark zurücktreten, wenn man den Primärakt beschleunigt und dadurch die Konzentration der wachsenden Ketten erhöht. Wie in einer früheren Arbeit²⁾ nachgewiesen wurde, beschleunigt Benzoylperoxyd die Primärreaktion des Styrols ohne in die anderen Teilreaktionen direkt einzugreifen. Polymerisieren wir Styrol in einer Lösung, die gleichzeitig Benzoylperoxyd enthält, so müßte demnach bei Variation von c_{St} Gleichung (17) genauer gültig bleiben. Zwei

Tabelle 9. Polymerisation von Styrol in Toluol als Lösungsmittel bei Anwesenheit von Benzoylperoxyd (0·041 Mol Peroxyd/Liter).

c_{St}	Versuche bei 27°			Versuche bei 50°		
	$v_A \cdot 10^{10}$	\bar{P}	$\bar{P}\sqrt{v_A}$	$v_A \cdot 10^9$	\bar{P}	$\bar{P}\sqrt{v_A}$
0·48	—	—	—	4·55	99	0·066
0·96	2·97	303	0·052	7·8	162	0·144
1·20	3·82	350	0·069	—	—	—
1·93	5·4	530	0·123	12·5	253	0·285
3·85	7·6	893	0·244	18·3	495	0·65
5·75	9·35	1350	0·415	20·0	683	0·96
8·65	12·8	1600	0·572	22·2	970	1·44

¹⁾ Nach SUESS, PILCH und RUDORFER (loc. cit.) wird der Polymerisationsgrad bei Vergrößerung der Wandoberfläche etwas verkleinert.

²⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. IV.

derartige Versuchsreihen, die der erwähnten früheren Arbeit entnommen sind, sind in Tabelle 9 noch einmal dargestellt.

In Fig. 7 sind entsprechend Gleichung (17) die Pv_A -Werte als Konzentrationsfunktion aufgetragen. Es zeigt sich, daß die lineare

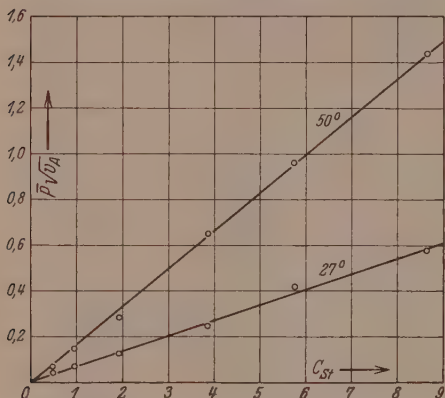


Fig. 7. Beziehung zwischen P , v_A und c_{St} bei der durch Benzoylperoxyd beschleunigten Reaktion bei zwei Temperaturen.

Beziehung bei diesen Versuchen innerhalb der Fehlergrenzen vollständig gültig ist. Wir sehen also, daß die Reaktion allein von dem bimolekularen Abbruch beherrscht wird, wenn man durch Beschleunigung des Primäraktes die Konzentration der wachsenden Ketten genügend hoch hält.

Suess, Pilch und Rudorfer¹⁾ nehmen an, daß der Abbruch durch den Zusammenstoß eines Lösungsmittelmoleküls mit einer wachsenden Kette erfolgt. Die Polymerisationsversuche in Lösung lassen sich durch diesen

Mechanismus auch formal wiedergeben. Unter Berücksichtigung des gesamten heute vorliegenden Versuchsmaterials (besonders auch der Versuche mit Benzoylperoxyd und freien Radikalen) halten wir jedoch den von uns angegebenen Mechanismus für den bei weitem wahrscheinlicheren.

IV. Versuchsmethoden.

Der Fortgang der Reaktion wurde ähnlich wie früher²⁾ verfolgt, indem abgemessene Mengen von Styrol und Lösungsmittel in Bombenröhren aus Glas eingeschmolzen, diese dann eine bestimmte Zeit lang auf die Reaktionstemperatur gebracht wurden und danach die Menge des Reaktionsproduktes gravimetrisch bestimmt wurde. Das Mischen des Styrols mit dem Lösungsmittel wurde unter Stickstoff mit Hilfe der in Fig. 8 abgebildeten Apparatur vorgenommen.

Das Styrol wurde im Wasserstrahlvakuum unter N_2 aus dem Kolben A in die gradierte Vorlage B überdestilliert. Befand sich die für den Versuch notwendige Menge in der Vorlage, so wurde der Kolben A gegen einen anderen, der das Lösungsmittel unter N_2 enthielt, ausgewechselt. Hierbei wurde von c aus ein kräftiger Stickstoffstrom durch die Ansatzstelle geblasen, so daß keine Luft eindringen konnte. Spuren von Sauerstoff, die bei dieser Operation etwa doch in die

¹⁾ Suess, Pilch und Rudorfer, loc. cit.; Suess und Springer, loc. cit.

²⁾ G. V. Schulz und E. Husemann, loc. cit. I.

Apparatur gelangt waren, wurden vor der Destillation des Lösungsmittels durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit Stickstoff entfernt. Befanden sich in der Vorlage die gewünschten Mengen Styrol und Lösungsmittel, so wurde das Einleitungsrohr *C* in die Vorlage *B* eingesetzt, während von *e* aus durch dasselbe Stickstoff geblasen wurde. Darauf wurde noch etwa 5 Minuten lang ein langsamer Stickstoffstrom durch die Vorlage geblasen, um letztere Spuren von Sauerstoff zu entfernen, und darauf die Hähne *d* und *e* geschlossen. Zum Einfüllen des Reaktionsgemisches in die Reaktionsgefäße wurde die Vorlage mit Einleitungsrohr an die Bürette *D* angeschlossen (wie aus der Figur ersichtlich). Nachdem diese dann mehrmals von *f* aus evakuiert und wieder mit Stickstoff gefüllt war, wurde durch Evakuieren und Öffnen des Hahnes *e* das Gemisch in die Bürette gesaugt und mit

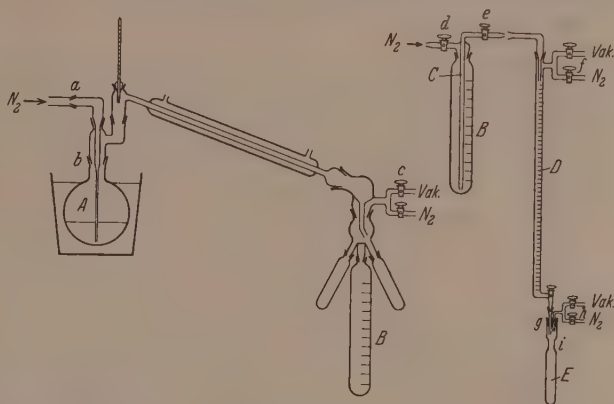


Fig. 8. Apparat zum Destillieren, Mischen und Abfüllen unter Stickstoff.

Stickstoff überschichtet. Die Reaktionsgefäße wurden bei *g* mit Hilfe eines durchbohrten Gummistopfens und Schliffansatzes an die Bürette angeschlossen. Vor dem Einfüllen wurden sie wieder mehrmals evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Eine abgemessene Menge des Reaktionsgemisches wurde dann durch Öffnen des Bürettenhahnes und Einstellen eines leichten Vakuums von *h* aus in das Reaktionsgefäß *E* eingefüllt. Sodann wurde unter Stickstoff bei *i* abgeschmolzen.

Um den anhaftenden Sauerstoff von der Innenwand der Gefäße *B*, *C*, *D* und *E* zu entfernen, wurde jedesmal vor dem Einfüllen das Gefäß durch eine Gasflamme erhitzt und dabei mehrmals evakuiert und unter Stickstoff gesetzt.

Der Stickstoff wurde gereinigt, indem er durch drei Waschflaschen mit Chromchlorürlösung, eine mit Schwefelsäure und eine mit Natronlauge geleitet wurde und sodann ein längeres Rohr mit CaCl_2 passierte.

Die Reinigung des Styrols geschah, wie in den früheren Arbeiten beschrieben. Benzol und Toluol waren p.a.-Reagenzien von Merck die noch über Natrium im Stickstoffvakuum destilliert wurden. Äthylbenzol („rein“, Merck) wurde wiederholt mit H_2SO_4 geschüttelt, mit CaCl_2 getrocknet und über Natrium im

Stickstoffvakuum abdestilliert, wobei ein ziemlich großer Vorlauf und Rückstand verworfen wurden. Cyclohexan („rein“, Merck) wurde mit Nitriersäure einige Stunden geschüttelt, mit CaCl_2 getrocknet und darauf vom Nitrobenzol abdestilliert. Endgültige Reinigung wie bei den anderen Lösungsmitteln. Als Ausgangsmaterial für Diäthylbenzol stand uns ein recht unreines technisches Produkt von Fränckel und Landau zur Verfügung, das zunächst fraktioniert wurde. Die Mittelfraktion wurde wie Äthylbenzol gereinigt.

Die Lösungsmittel wurden über Na aufbewahrt. Auch beim Abdestillieren aus dem Kolben *A* mußte bei allen Lösungsmitteln Natrium (mit frischen Schnittflächen) zugegen sein. Bei Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaßregel wurde die Reproduzierbarkeit der Versuche stark verschlechtert.

Die Versuchsanordnung bei den osmotischen und viscosimetrischen Messungen ist früher beschrieben worden¹⁾.

Der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir verbindlichst für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Das Styrol wurde uns von der I.G. Farben, Werk Ludwigshafen zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317; Z. Elektrochem. **43** (1937) 479.

Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins.

I. Gruppentheoretische Berechnung.

Von

Klaus Schäfer.

(Eingegangen am 26. 6. 39.)

Es werden für verschiedene Konfigurationen der H_2N-NH_2 -Molekel mit Hilfe der Methoden der Gruppentheorie auf Grund der Symmetrieeigenschaften der einzelnen Konfigurationen die im Ultraroten und im RAMAN-Effekt aktiven Normalschwingungen bestimmt und die zu erwartenden Intensitäten in einem relativen Maß abgeschätzt, so daß bei Kenntnis der Ultrarot- und RAMAN-Frequenzen des N_2H_4 sowohl eine Bestimmung der tatsächlich vorliegenden Konfiguration der Molekel als auch eine Zuordnung der Frequenzen zu den einzelnen Normalschwingungen ermöglicht wird.

Einleitung.

Für die raumgeometrische Struktur der Molekel H_2N-NH_2 sind bei Beachtung der Tatsache, daß die Valenzwinkel zwischen den drei in jedem der beiden N -Atome der NH_2 -Radikale zusammenstoßenden Valenzrichtungen etwa 110° betragen werden, noch verschiedene Konfigurationen möglich. Die beiden einfachsten Molekülformen, die zudem noch eine relativ hohe Symmetrie aufweisen, sind nun:

die Wannenform, bei der die beiden NH_2 -Gruppen spiegelsymmetrisch zu einer senkrecht zur $N-N$ -Verbindungsachse gelegenen Spiegelebene sind,

und die Sesselform, bei der der Mittelpunkt der $N-N$ -Achse ein Symmetriezentrum der beiden NH_2 -Gruppen bildet.

PENNEY und SUTHERLAND¹⁾, die die Bindungsverhältnisse im Hydrazin quantenmechanisch berechneten, kommen zu dem Schluß, daß eine unsymmetrische Form der Molekel stabil sein dürfte. Diese erhält man einfach aus der Wannen- oder Sesselform, indem man die eine NH_2 -Gruppe um die $N-N$ -Achse um einen rechten Winkel

¹⁾ PENNEY und SUTHERLAND, J. chem. Physics **2** (1934) 492. Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 898.

gegenüber der anderen verdreht¹⁾. Für dieses Molekülmodell sprechen nach PENNEY und SUTHERLAND die molekularen Dipolmomente des Hydrazins und einer Reihe seiner Derivate.

Die Ultrarot- und RAMAN-Spektren gestatten nun vielfach, die Frage nach der tatsächlich vorliegenden Symmetriestruktur einer Molekel zu entscheiden, und es soll daher die Frage nach der Struktur des N_2H_4 einmal von dieser Seite angegriffen werden. Bislang liegt in dieser Richtung nur eine Arbeit von KAHOVEC und KOHLRAUSCH²⁾ vor, in der aber lediglich der RAMAN-Effekt untersucht wird und die Ergebnisse als mit einer Sesselform wahrscheinlich unvereinbar gefunden werden. Die anderen Molekülformen werden in der Arbeit in bezug auf Auswahlregeln usw. nicht diskutiert³⁾.

In dieser ersten Mitteilung sollen nun die Auswahlregeln im Ultrarot- und RAMAN-Spektrum für die obigen drei Molekülformen abgeleitet werden, auf Grund deren sich dann eindeutige Aussagen über die Symmetriestruktur der Molekel machen lassen.

a) Die gruppentheoretische Ordnung der Normalschwingungen.

Die Bestimmung der einzelnen Auswahlregeln soll mit gruppentheoretischen Methoden durchgeführt werden, da diese die sichersten Resultate liefern. Zu diesem Zwecke gilt es, vorerst die verschiedenen Symmetrieeoperationen zu bestimmen, die die einzelnen Molekülformen in sich überführen. Dies sind:

1. Bei der Wannenform: Als Grundelemente die Drehung der Molekel um eine Senkrechte zur $N-N$ -Achse derart, daß die beiden NH_2 -

¹⁾ Die Überlegungen von PENNEY und SUTHERLAND lassen sich dahin zusammenfassen, daß von den beiden s -Elektronen der L -Schale des Stickstoffes nur eins im Hydrazinstickstoff eindeutig als s -Elektron verbleibt, während das andere mit merklicher Intensität zu den p -Elektronen hinübergezogen wird. Die Abstoßung dieser valenzchemisch nicht miteinander gebundenen Stickstoffelektronen bedingt die gekreuzte Stellung der beiden NH_2 -Gruppen, da sich dann die Elektronenverteilungen am wenigsten überschneiden. Dieser Einfluß ist nämlich der ausschlaggebende. Die Wechselwirkung der NH_2 -Dipole z. B., die allein die Sesselform als stabile Konfiguration zur Folge haben würden, ist klein im Vergleich zum ersten Effekt, so daß die unsymmetrische Form die stabile Konfiguration bleiben wird. ²⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 38 (1938) 96. ³⁾ Man findet diese auch nicht in dem Artikel von PLACZEK im Handbuch der Radiologie. Für die Sesselform lassen sich die Auswahlregeln allerdings dem PLACZEKSchen Artikel entnehmen. Da wir unten aber auch über die zu erwartenden Intensitäten einige Aussagen machen wollen, müssen wir diese Molekülform noch einmal mitbehandeln, wodurch indessen der Umfang der gesamten Berechnung nur unwesentlich erhöht wird.

Gruppen miteinander vertauscht werden und die Spiegelung an der oben erwähnten Spiegelebene. Nennen wir diese Operationen A und B , so bilden sie zusammen mit der Identität E und der aus A und B zusammengesetzten Operation $AB=BA$ eine die Symmetrioperationen des Wannenmodells beschreibende Gruppe von vier Elementen; sie ist wegen der Vertauschbarkeit von A mit B abelsch.

2. Bei der Sesselform: Als Grundelemente die Drehung der Molekel um eine Senkrechte zur $N-N$ -Achse derart, daß die beiden NH_2 -Gruppen vertauscht werden und die Inversion an dem oben bezeichneten Symmetriezentrum. Nennen wir diese Operationen wieder A und B , so bilden diese mit der Identität E und $AB=BA$ gleichfalls eine die Symmetrioperationen der Sesselform beschreibende abelsche Gruppe.

Die Operation AB entspricht bei Wannen- und Sesselform einer Spiegelung an einer durch die $N-N$ -Achse verlaufenden, die Winkel HNH der einzelnen NH_2 -Gruppen halbierenden Spiegelebene.

3. Bei der unsymmetrischen Form: Eine solche Drehung der Molekel, die wieder die beiden NH_2 miteinander vertauscht. Diese Operation A bildet mit der Identität E nunmehr die ganze (abelsche) Gruppe der jetzt möglichen Symmetrieelemente, da bei dieser Form keine Spiegelebenen usw. existieren.

Um jetzt die Methoden der Gruppentheorie zur Lösung der in Betracht kommenden Fragen heranziehen zu können, müssen wir noch die inäquivalenten irreduziblen unitären Darstellungen der einzelnen Gruppen aufsuchen, welche, da es sich durchweg um abelsche Gruppen handelt, sämtlich eindimensional sind. Wegen der für jedes Element R gültigen Beziehung $R^2=E$ kommen als Darsteller nur die Zahlen $+1$ und -1 in Betracht. Zudem gibt es wegen des abelschen Charakters der Gruppen ebensoviel inäquivalente Darstellungen wie Elemente. Indem man für die Gruppenelemente A und B willkürlich die Darsteller $+1$ oder -1 einsetzt, erhält man so sämtliche Darstellungen der Gruppen. Es sind dies:

Für Wannen- und Sesselform.

	E	A	B	AB	
$D^{(1)}$	1	1	1	1	$\chi^{(1)}$
$D^{(2)}$	1	-1	1	-1	$\chi^{(2)}$
$D^{(3)}$	1	1	-1	-1	$\chi^{(3)}$
$D^{(4)}$	1	-1	-1	1	$\chi^{(4)}$

Für die unsymmetrische Form.

	E	A	
$D^{(1)}$	1	1	$\chi^{(1)}$
$D^{(2)}$	1	-1	$\chi^{(2)}$

Da jedes Element eine Klasse bildet (abelsche Gruppe), sind für den Charakter χ jeder Darstellung vier bzw. zwei Werte zu berücksichtigen, die jetzt gleich dem Zahlwerte des jeweiligen Darstellers sind. Dies ist in den Tabellen dadurch hervorgehoben, daß am rechten Rand neben die Darsteller, das Symbol $\chi^{(1)}$ des Charakters geschrieben wurde.

Eine unitäre Darstellung der Gruppe der Symmetrieoperationen wird aber durch die an der Molekel auszuführenden Drehungen und Spiegelungen selbst induziert. Geht nämlich ein Atom bei der gerade betrachteten Operation R in sich über, so werden die Komponenten des Vektors r , der die Verrückung des betreffenden Atoms in einem Koordinatensystem beschreibt, das eben dieses Atom als Ursprung besitzt, durch die Operation R in bestimmter Weise transformiert. Diese Transformation besitzt etwa folgende Gestalt, wenn die Operation die Identität ist:

$$\begin{aligned}x' &= 1 \cdot x + 0 \cdot y + 0 \cdot z \\y' &= 0 \cdot x + 1 \cdot y + 0 \cdot z \\z' &= 0 \cdot x + 0 \cdot y + 1 \cdot z,\end{aligned}$$

wenn sie eine Drehung um 180° ist:

$$\begin{aligned}x' &= -1 \cdot x + 0 \cdot y + 0 \cdot z \\y' &= 0 \cdot x - 1 \cdot y + 0 \cdot z \\z' &= 0 \cdot x + 0 \cdot y + 1 \cdot z,\end{aligned}$$

wenn sie eine Spiegelung ist:

$$\begin{aligned}x' &= 1 \cdot x + 0 \cdot y + 0 \cdot z \\y' &= 0 \cdot x + 1 \cdot y + 0 \cdot z \\z' &= 0 \cdot x + 0 \cdot y - 1 \cdot z,\end{aligned}$$

oder wenn sie eine Inversion ist:

$$\begin{aligned}x' &= -1 \cdot x + 0 \cdot y + 0 \cdot z \\y' &= +0 \cdot x - 1 \cdot y + 0 \cdot z \\z' &= +0 \cdot x + 0 \cdot y - 1 \cdot z.\end{aligned}$$

Die Spur der jeweiligen Transformation ist also bzw. 3, -1 , $+1$, -3 . Denken wir uns im Ursprung jedes Atoms ein Koordinatensystem, so können wir die Gesamtheit der Verrückungen der C -Atome des Hydrazins durch 18 Komponenten beschreiben. Eine am Molekül ausgeführte Symmetrieoperation bedingt eine Transformation, die durch eine Matrix von 18 Zeilen und Spalten formal beschrieben

werden kann. Diese Transformationsmatrizen bilden die erwähnte unitäre (übrigens reduzible) Darstellung der Gruppe der Symmetrioperationen. Die Matrix besitzt aber offenbar nur an solchen Stellen der Hauptdiagonale von Null verschiedene Glieder, die solchen Atomen zugeordnet sind, die bei der Symmetrioperation in sich übergehen. Die Spur der Transformationsmatrix ist dann $S = u_R \cdot s$, wenn u_R die Zahl der Atome bedeutet, die durch die Operation R in sich übergehen, und s die Spur der Transformation des Koordinatensystems um ein solches Atom, die wir oben für die in Betracht kommenden Fälle sämtlich angegeben haben. Damit besitzen wir aber den Charakter dieser reduziblen Darstellung und können sie in ihre irreduziblen Bestandteile zerlegen.

Die Durchführung gestaltet sich wie folgt: In den nachstehenden drei Tabellen sind für die einzelnen Molekülformen zu jeder Symmetrioperation die zugehörigen Werte von u_R , s (nach S. 412) und $u_R \cdot s$ angegeben. Die Spur $u_R \cdot s$ der reduziblen Darstellung bzw. ihren Charakter können wir linear in die Charaktere der irreduziblen Darstellungen aufteilen und gewinnen damit die Zerlegung der Darstellung in ihre irreduziblen Bestandteile.

Wannenform.

	E	A	B	AB
$u_R \dots \dots$	+ 6	0	0	+ 2
$s \dots \dots \dots$	+ 3	- 1	+ 1	+ 1
$\chi(R) = u_R \cdot s$	+ 18	0	0	+ 2
$\Xi(R) \dots \dots$	+ 12	+ 2	0	+ 2

Sesselform.

	E	A	B	AB
$u_R \dots \dots$	+ 6	0	0	+ 2
$s \dots \dots \dots$	+ 3	- 1	- 3	+ 1
$\chi(R) = u_R \cdot s$	+ 18	0	0	+ 2
$\Xi(R) \dots \dots$	+ 12	+ 2	0	+ 2

Unsymmetrische Form.

	E	A
$u_R \dots \dots$	+ 6	0
$s \dots \dots \dots$	+ 3	- 1
$\chi(R) = u_R \cdot s$	+ 18	0
$\Xi(R) \dots \dots$	+ 12	+ 2

Die Zerlegung gibt dann an, wieviel Normalverrückungen von einem vorgegebenen Typ überhaupt möglich sind. Man erhält so aber auch die Verrückungen, die den Translationen und Rotationen der Molekel entsprechen, die uns aber bei der Beurteilung der Normalschwingungen nicht interessieren. Es wäre leicht, nachträglich aus der Zahl der so erhaltenen Normalverrückungen die Translationen und

Rotationen auszuschalten. Noch einfacher ist es aber, wenn man an dem Charakter $\chi(R)$ der reduziblen Darstellungen einen entsprechenden Abzug anbringt. Dies geschieht nun nach WIGNER¹⁾, indem man von den $\chi(R)$ -Werten den Betrag 2s subtrahiert, wenn das Gruppenelement R eine Drehung darstellt, sonst aber, wenn R eine Spiegelung ist, $\chi(R)$ unverändert ist, so gelangt man zu den angegebenen $\Xi(R)$ -Werten. Es bleiben zum Zwecke der Zerlegung noch folgende Gleichungen zu lösen:

Wannen- und Sesselform.	Unsymmetrische Form.
$a_1 \cdot 1 + a_2 \cdot 1 + a_3 \cdot 1 + a_4 \cdot 1 = 12$	$a_1 \cdot 1 + a_2 \cdot 1 = 12$
$a_1 \cdot 1 - a_2 \cdot 1 + a_3 \cdot 1 - a_4 \cdot 1 = 2$	$a_1 \cdot 1 - a_2 \cdot 1 = 2$
$a_1 \cdot 1 + a_2 \cdot 1 - a_3 \cdot 1 - a_4 \cdot 1 = 0$	
$a_1 \cdot 1 - a_2 \cdot 1 - a_3 \cdot 1 + a_4 \cdot 1 = 2$	
$a_1 = 4; a_2 = 2; a_3 = 3; a_4 = 3$	$a_1 = 7; a_2 = 5$
$D = 4 \cdot D^{(1)} + 2 \cdot D^{(2)} + 3 \cdot D^{(8)} + 3 \cdot D^{(4)}$	$D = 7 \cdot D^{(1)} + 5 \cdot D^{(2)}$

Hiernach zerfallen die zwölf Normalschwingungen des Hydrazins bei Wannen- und Sesselform auf in vier Schwingungstypen: 1. Vier Schwingungen, deren Verrückungsbilder sich gegenüber den Gruppenelementen wie die Darstellung $D^{(1)}$ verhalten, die also bei Rotation und Spiegelung nach S. 411 in sich übergehen, sogenannte symmetrische Schwingungen (A'_1 = Schwingungen beim Wannen- bzw. A_{1g} - Schwingungen beim Sesselmodell), 2. zwei A'_2 bzw. A_{2g} - Schwingungen, 3. drei A''_1 - bzw. A_{1u} - Schwingungen, 4. drei A''_2 - bzw. A_{2u} - Schwingungen. Sämtliche Normalschwingungen sind einfach, da die irreduziblen Darstellungen eindimensional sind.

Beim unsymmetrischen Modell gibt es sieben A_1 - und fünf A_2 -Schwingungen (gleichfalls sämtlich nicht entartet).

b) Die Auswahlregeln im Ultrarotspektrum.

Zu den Auswahlregeln für das Ultrarotspektrum gelangt man, indem man die durch die Symmetrieoperationen an einem Vektor \mathfrak{M} des elektrischen Moments induzierte (reduzible) Darstellung in ihre irreduziblen Bestandteile zerlegt. Den Charakter dieser reduziblen Darstellung haben wir oben bereits bestimmt (S. 412) und mit s bezeichnet²⁾. Die Zerlegung führt auf die Gleichungen:

¹⁾ WIGNER, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Physik. Kl. 1930, 133.

²⁾ Die Berechnung bezog sich auf einen allgemeinen Vektor, gilt also auch für \mathfrak{M} .

Wannenform.

$$\begin{aligned}
 b_1 \cdot 1 + b_2 \cdot 1 + b_3 \cdot 1 + b_4 \cdot 1 &= 3 \\
 b_1 \cdot 1 - b_2 \cdot 1 + b_3 \cdot 1 - b_4 \cdot 1 &= -1 \\
 b_1 \cdot 1 + b_2 \cdot 1 - b_3 \cdot 1 - b_4 \cdot 1 &= +1 \\
 b_1 \cdot 1 - b_2 \cdot 1 - b_3 \cdot 1 + b_4 \cdot 1 &= +1 \\
 b_1 &= 1; \quad b_2 = 1; \quad b_3 = 0; \quad b_4 = 1 \\
 (A'_1) \quad (A'_2) \quad (A''_1) \quad (A''_2)
 \end{aligned}$$

Sesselform.

$$\begin{aligned}
 b_1 \cdot 1 + b_2 \cdot 1 + b_3 \cdot 1 + b_4 \cdot 1 &= 3 \\
 b_1 \cdot 1 - b_2 \cdot 1 + b_3 \cdot 1 - b_4 \cdot 1 &= -1 \\
 b_1 \cdot 1 + b_2 \cdot 1 - b_3 \cdot 1 - b_4 \cdot 1 &= -3 \\
 b_1 \cdot 1 - b_2 \cdot 1 - b_3 \cdot 1 + b_4 \cdot 1 &= +1 \\
 b_1 &= 0; \quad b_2 = 0; \quad b_3 = 1; \quad b_4 = 2 \\
 (A_{1g}) \quad (A_{2g}) \quad (A_{1u}) \quad (A_{2u})
 \end{aligned}$$

Unsymmetrische Form.

$$\begin{aligned}
 b_1 \cdot 1 + b_2 \cdot 1 &= 3 \\
 b_1 \cdot 1 - b_2 \cdot 1 &= -1 \\
 b_1 &= 1; \quad b_2 = 2 \\
 (A_1) \quad (A_2)
 \end{aligned}$$

deren Lösungen angeben, ob der betreffende Schwingungstyp verboten ($b=0$) oder erlaubt ($b \neq 0$) ist. Darüber hinaus liefert die Größe von b offenbar auch ein gewisses Maß für eine a priori bei einem gewissen Schwingungstyp zu erwartende Intensitätsamplitude. Ein relatives Maß für die zu erwartende „a priori Intensität“ stellt dann die Größe b^2 dar (selbstverständlich ist immer auf die Abhängigkeit der Intensität mit der Frequenz zu achten, die in der a priori Intensität noch nicht berücksichtigt ist).

Bezeichnen wir weiter die $N-N$ -Achse als z -Achse und geeignet gewählte Senkrechte dazu als x - und y -Achse, so ergibt sich für die Komponenten von \mathfrak{M} bei der Wannenform¹⁾: $\mathfrak{M}_z \sim A_2''$, $\mathfrak{M}_x \sim A_1'$, $\mathfrak{M}_y \sim A_2'$; bei der Sesselform: $\mathfrak{M}_z \sim A_{2u}$, $\mathfrak{M}_x \sim A_{2u}$, $\mathfrak{M}_y \sim A_{1u}$; und bei der unsymmetrischen Form: $\mathfrak{M}_z \sim A_2$, $\mathfrak{M}_x \sim A_1$, $\mathfrak{M}_y \sim A_2$. Hieraus entnehmen wir, daß bei der Wannenform die A_2'' -Schwingungen, Parallelbanden und die anderen beiden aktiven Schwingungen A_1' und A_2' , Senkrechtbanden liefern, bei den anderen beiden Molekülformen läßt sich der Unterschied zwischen \parallel - und \perp -Banden nicht mehr streng aufrecht erhalten, immerhin dürfte eine Bande, die einen gewissen Parallelcharakter erkennen läßt, bei der Sesselform zum A_{2u} -Typ, bei der unsymmetrischen Form zum A_2 -Typ gerechnet werden. Für die Kombinations- und Obertöne gilt wie üblich:

$$\begin{aligned}
 A_1 \cdot A_2 &= A_2, \quad A_1 \cdot A_1 = A_1, \quad A_2 \cdot A_2 = A_1; \\
 ('') \cdot (') &= (''), \quad (') \cdot (') = ('), \quad (') \cdot (') = ('); \\
 [A_1]^n &= A_1; \quad [A_2]^n = \begin{cases} A_1, & \text{wenn } n \text{ gerade,} \\ A_2, & \text{wenn } n \text{ ungerade.} \end{cases}
 \end{aligned}$$

¹⁾ Hier bedeutet $\mathfrak{M} \sim A$: \mathfrak{M} transformiert sich bei Anwendung der Symmetrioperationen ebenso wie A .

c) Die Auswahlregeln im RAMAN-Spektrum.

Für den RAMAN-Effekt liefert der Tensor der Polarisierbarkeit die Auswahlregeln. Da ein symmetrischer Tensor formal als direktes Produkt zweier gleicher Vektoren gebildet werden kann, so erhält man den Charakter der durch unsere Symmetrioperationen induzierten Darstellung des Tensors, wenn man den Charakter des Vektors \mathfrak{M} ins Quadrat erhebt, zu s^2 . Es bleiben dann zur Bestimmung der Auswahlregeln des RAMAN-Effektes, indem man diese Darstellung in ihre irreduziblen Bestandteile zerlegt, die zu den auf S. 414/15 angegebenen analogen Gleichungen zu lösen:

Wannenform.

$$\begin{aligned}c_1 \cdot 1 + c_2 \cdot 1 + c_3 \cdot 1 + c_4 \cdot 1 &= 9 \\c_1 \cdot 1 - c_2 \cdot 1 + c_3 \cdot 1 - c_4 \cdot 1 &= 1 \\c_1 \cdot 1 + c_2 \cdot 1 - c_3 \cdot 1 - c_4 \cdot 1 &= 1 \\c_1 \cdot 1 - c_2 \cdot 1 - c_3 \cdot 1 + c_4 \cdot 1 &= 1 \\c_1 = 3; c_2 = 2; c_3 = 2; c_4 = 2\end{aligned}$$

Sesselform.

$$\begin{aligned}c_1 \cdot 1 + c_2 \cdot 1 + c_3 \cdot 1 + c_4 \cdot 1 &= 9 \\c_1 \cdot 1 - c_2 \cdot 1 + c_3 \cdot 1 - c_4 \cdot 1 &= 1 \\c_1 \cdot 1 + c_2 \cdot 1 - c_3 \cdot 1 - c_4 \cdot 1 &= 9 \\c_1 \cdot 1 - c_2 \cdot 1 - c_3 \cdot 1 + c_4 \cdot 1 &= 1 \\c_1 = 5; c_2 = 4; c_3 = 0; c_4 = 0\end{aligned}$$

Unsymmetrische Form.

$$\begin{aligned}c_1 \cdot 1 + c_2 \cdot 1 &= 9 \\c_1 \cdot 1 - c_2 \cdot 1 &= 1 \\c_1 = 5; c_2 = 4.\end{aligned}$$

Die Lösungen zeigen wieder an, ob ein Schwingungstyp im RAMAN-Effekt verboten ist ($c=0$) oder erlaubt ist ($c \neq 0$), und liefern darüber hinaus noch eine Angabe über die a priori Intensität¹⁾. Weiter ergibt sich für die Komponenten des Polarisierbarkeitstensors bei der Wannenform:

$$\alpha_{xx} \sim A'_1 \cdot A'_1 \sim A'_1, \quad \alpha_{yy} \sim A'_1, \quad \alpha_{zz} \sim A'_1, \quad \alpha_{xy} \sim A'_2, \quad \alpha_{xz} \sim A'_2, \quad \alpha_{yz} \sim A'_1;$$

bei der Sesselform:

$$\alpha_{xx} \sim \alpha_{yy} \sim \alpha_{zz} \sim A_{1g}, \quad \alpha_{xy} \sim A_{2g}, \quad \alpha_{xz} \sim A_{1g}, \quad \alpha_{yz} \sim A_{2g};$$

und bei der unsymmetrischen Form:

$$\alpha_{xx} \sim \alpha_{yy} \sim \alpha_{zz} \sim A_1, \quad \alpha_{xy} \sim A_2, \quad \alpha_{xz} \sim A_2, \quad \alpha_{yz} \sim A_1.$$

Hieraus kann man entnehmen, welche Komponenten von α bei einem vorgegebenen Schwingungstyp im RAMAN-Effekt entscheidend sind, und ob man bloße Anisotropiestreuung hat oder nicht, woraus man die bekannten Rückschlüsse auf den Depolarisationsgrad ziehen kann.

¹⁾ Siehe S. 415.

d) Zusammenfassung.

Zum Schluß sei das Ergebnis unserer Überlegungen noch einmal in Tabelle 1 zusammengefaßt. Man erkennt, daß bei der Sesselform eine im Ultraroten aktive Linie im RAMAN-Effekt verboten ist und umgekehrt; daß bei der Wannenform im Ultrarot die a priori Intensitäten der drei erlaubten Schwingungstypen gleich sind, während sie bei der unsymmetrischen Form für die beiden Schwingungstypen einen deutlichen Unterschied aufweisen. Im RAMAN-Effekt sind die Intensitäten a priori nirgends so stark unterschieden. Einen weiteren Fingerzeig für die spezielle Zuordnung der Frequenzen zu bestimmten Schwingungsbildern bietet der Umstand, daß eine Linie, die zu einem Schwingungsbild gehört, welches etwa bei der Wannenform inaktiv ist, bei der benachbarten unsymmetrischen Form keine große Intensität besitzen wird. Die Entscheidung über die tatsächlich vorliegende Konfiguration der Molekel und die explizite Zuordnung der im Ultraroten und RAMAN-Spektrum gemessenen Frequenzen zu den einzelnen Schwingungsbildern folgt in der nachfolgenden Arbeit (II).

Tabelle 1. Auswahlregeln der verschiedenen Molekülformen des H_2N-NH_2 im Ultrarot und beim RAMAN-Effekt.

Molekülform	Schwingungs- typ	Symmetrisch zu	Antisymme- trisch zu	Zahl der Schwingungen	Ultrarot- Aktivität	Banden- charakter	Intensitätsmaß a priori	RAMAN- Aktivität	Depolari- sationsgrad		Intensitätsmaß a priori
									Δ'	Δ	
Wannenform	A'_1	c_2, σ		4	+	\perp Bande	1	+	$< \frac{3}{4}$	$< \frac{6}{7}$	9
	A'_2	σ	c_2	2	+	\perp Bande	1	+	$\frac{3}{4}$	$\frac{6}{7}$	4
	A''_1	c_2	σ	3	—		0	+	$\frac{3}{4}$	$\frac{6}{7}$	4
	A''_2		c_2, σ	3	+	\parallel Bande	1	+	$\frac{3}{4}$	$\frac{6}{7}$	4
Sesselform	A_{1g}	c_2, ℓ		4	—		0	+	$< \frac{3}{4}$	$< \frac{6}{7}$	25
	A_{2g}	ℓ	c_2	2	—		0	+	$\frac{3}{4}$	$\frac{6}{7}$	16
	A_{1u}	c_2	ℓ	3	+		1	—			0
	A_{2u}		c_2, ℓ	3	+	(\parallel Bande) ¹⁾	4	—			0
symmetri- sche Form	A_1	c_2		7	+		1	+	$< \frac{3}{4}$	$< \frac{6}{7}$	25
	A_2		c_2	5	+	(\parallel Bande) ¹⁾	4	+	$\frac{3}{4}$	$\frac{6}{7}$	16

1) Die Klammer bedeutet, daß eine Bande, die einen gewissen Parallelcharakter erkennen läßt, wahrscheinlich zu diesem Schwingungstyp zu rechnen ist.

Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren.

III. Die Lichtabsorption der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, ihrer Ester und Salze¹⁾.

Von

G. Kortüm.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 6. 39.)

Die engen Beziehungen organischer Nitroverbindungen zur salpetrigen Säure, Salpetersäure und ihren Derivaten kommen in der Lichtabsorption dadurch zum Ausdruck, daß die Spektren bei allen diesen Molekülen aus einer schwachen langwelligen und einer intensiven kurzwelligen Bande bestehen, von denen erstere dem Übergang in einen angeregten Zustand, letztere dem photochemischen Zerfall des Moleküls zugeordnet werden kann. Aus der spektralen Lage der langwelligen Bande lassen sich Schlüsse ziehen über das Tautomeriegleichgewicht der salpetrigen Säure, da der Übergang der einen tautomeren Form in die andere gleichzeitig mit einer Änderung der *p*-Elektronenverteilung verbunden ist. Der Beitrag der *a priori* möglichen elektromeren Grenzstrukturen zum stationären Zustand der einzelnen Moleküle bzw. Ionen läßt sich mit Hilfe der Spektren auch in diesen Fällen mit großer Wahrscheinlichkeit abschätzen. Der Versuch, aus den Spektren Beziehungen zwischen der Bandenverschiebung und der „Resonanzenergie“ mesomerer Systeme aufzustellen, kann höchstens zu einer größenordnungsmäßigen Abschätzung des durch die Mesomerie bedingten Energiesonderanteils führen.

Wie in der vorangehenden Arbeit gezeigt wurde, ist es in manchen Fällen möglich, mit Hilfe von Absorptionsmessungen Aufschluß darüber zu gewinnen, welche der von vornherein möglichen elektromeren Grenzstrukturen eines ungesättigten Moleküls an seinem energetisch definierten Zustand maßgeblichen Anteil hat. Dies hat insofern Bedeutung, als die sonst zur Abschätzung dieser Beiträge verwendbaren Meßgrößen wie Atomabstände oder Dipolmomente gewöhnlich schwerer zugänglich, weniger eindeutig und schwerer auszuwerten sind²⁾. Es hatte sich dabei gezeigt, daß es z. B. bei einfachen aliphatischen Nitroverbindungen und Oximen gelingt, eine Zuordnung der beobachteten Banden zu bestimmten „Chromophoren“ auch dann

¹⁾ Vgl. I.: G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 39; II.: (B) **43** (1939) 271.

²⁾ Vgl. z. B. die Elektronenbeugungsversuche von L. PAULING und L. O. BROCKWAY, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 13.

mit großer Wahrscheinlichkeit zu treffen, wenn es sich um Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, also um mesomere Systeme handelt. Die engen Beziehungen der Nitrokörper zur Salpetersäure, salpetrigen Säure und ihren Salzen bzw. Estern haben uns veranlaßt, die Messungen auch nach dieser Richtung hin auszudehnen, um so mehr, als die Literaturangaben über die Absorption dieser Stoffe unvollständig und zum Teil widersprechend sind.

1. Salpetrige Säure.

Über die Absorption der salpetrigen Säure selbst liegt außer älteren Messungen¹⁾, die als ungenügend bezeichnet werden müssen, nur eine Arbeit von MELVIN und WULF²⁾ vor, die feststellten, daß in einem gasförmigen Gemisch von NO , NO_2 und H_2O eine Reihe von Banden im Bereich von 26 000 bis 31 200 cm^{-1} auftritt, die ihrem Verhalten nach (rasche Intensitätsabnahme bei höherer Temperatur, Intensitätszunahme bei Erhöhung des Partialdruckes einer der Teilnehmer des Gasgleichgewichtes) auf die Entstehung salpetriger Säure schließen lassen. Das Bandensystem besteht aus zwei überlagerten Teilbandenfolgen mit Frequenzabständen von etwa 1000 cm^{-1} für die intensiveren Banden und 250 cm^{-1} für die schwächeren Banden. Die langwelligen Glieder der Bande sind verbreitert und diffus, woraus auf einen Prädissoziationsprozeß geschlossen wird. Daß man dieses Bandensystem tatsächlich der salpetrigen Säure zuordnen muß, geht aus Messungen von THOMPSON und PURKIS³⁾ hervor, die beim Methyl- und Äthylnitrit im Dampfzustand ebenfalls ein Bandenspektrum im gleichen Frequenzbereich fanden, wobei der Frequenzabstand ebenfalls 1000 cm^{-1} beträgt und einer Schwingung der $O-N=O$ -Gruppe im angeregten Zustand zugeschrieben wird. Auch in diesem Fall sind die Banden an den beiden Enden des Systems breit und ziemlich diffus. Eine zweite intensive Bande im kurzwelligen Ultraviolett ist vollkommen kontinuierlich und wird als photochemischer Zerfall des Moleküls gedeutet, wie sich aus der Abscheidung von Paraldehyd bei Bestrahlung der Ester mit ungefiltertem Hg -Licht und aus der chemischen Analyse des dabei ent-

¹⁾ Vgl. z. B.: J. C. GHOSH und S. C. BISVAS, Z. Elektrochem. **30** (1924) 100.

²⁾ H. MELVIN und O. R. WULF, J. chem. Physics **3** (1935) 755. ³⁾ H. W.

THOMPSON und C. H. PURKIS, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 674. C. H. PURKIS und H. W. THOMPSON, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1466. H. W. THOMPSON, J. chem. Physics **7** (1939) 99.

stehenden Gasgemisches (Bildung von N_2 , N_2O , H_2 usw.) ergibt. Ebenso besitzt das β -Octylnitrit in Hexanlösung nach den Messungen von KUHN und LEHMANN¹⁾ eine Bandenabsorption bei 27400 cm^{-1} (mittlere Lage) mit einem Frequenzabstand der Banden von etwa 1000 cm^{-1} , sowie eine kontinuierliche Absorption mit einem Maximum bei 43500 cm^{-1} , so daß die Zuordnung dieser Banden genügend gesichert ist.

Auch beim Kalium- und Natriumnitritkristall läßt sich nach RODLOFF²⁾ bei tiefen Temperaturen (-250°C) die längerwellige Absorptionsbande in ein scharfes Bandenspektrum auflösen, das aus vier bzw. sechs Teilbandenfolgen mit einem Abstand von 600 cm^{-1} besteht, während die Bande beim Bariumnitrit keinerlei Struktur aufweist. Auch die Nitritkristalle erleiden bei Bestrahlung mit kürzerwelligem Licht eine Verfärbung, so daß die kurzwellige Bande von RODLOFF in Analogie zu den Alkalihalogeniden als Elektronenaffinitätsspektrum gedeutet wird.

Wir haben die Absorption des Nitritions in $5 \cdot 10^{-3}$ norm. $NaOH$ ³⁾ erneut aufgenommen⁴⁾, um die Lage der langwelligen Bande möglichst genau festzulegen. Das Maximum liegt bei 28300 cm^{-1} ($\log \varepsilon = 1.34$), im übrigen scheint aber die Bande nicht einheitlich zu sein, wie der Verlauf des kurzwelligen Abfalles zeigt (vgl. Fig. 1). Ob dies durch die teilweise Überlagerung zweier Elektronenanregungsstufen zu deuten ist, wie es KUHN und LEHMANN¹⁾ auf Grund ihrer Messungen über den Verlauf des Zirkulardichroismus innerhalb der Bande getan haben, oder ob es auf der Anwesenheit einer (schwer entfernbaren) Verunreinigung beruht, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Letzteres ist zwar deswegen unwahrscheinlich, weil das Spektrum der salpetrigen Säure selbst, die aus der gleichen Lösung durch Ansäuern hergestellt wurde, diese Überlagerung nicht aufweist.

Da salpetrige Säure in wässriger Lösung sich rasch zersetzt, wurde die $NaNO_2$ -Lösung unmittelbar vor der Aufnahme mit einem Überschuß normaler HCl -Lösung⁵⁾ versetzt und nur innerhalb 3 Minuten

¹⁾ W. KUHN und H. L. LEHMANN, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 32.

²⁾ G. RODLOFF, Z. Physik 91 (1934) 511.

³⁾ Die Dissoziationskonstante von HNO_2 beträgt nach H. SCHMID (Z. angew. Ch. 49 (1936) 378) etwa $5 \cdot 10^{-4}$ bei 25°C , so daß bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l}$ selbst in reinem Wasser nur etwa 0.06% des Salzes hydrolysiert sein würden.

⁴⁾ Vgl. G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) 33 (1936) 257.

⁵⁾ Die Konzentration der Salzsäure betrug $5 \cdot 10^{-2}$, die der salpetrigen Säure etwa $5 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l}$. Daraus berechnet sich

nach dem Säurezusatz verwendet. Kontrollaufnahmen zeigten, daß die Zersetzung erst nach 10 Minuten meßbar zu werden beginnt.

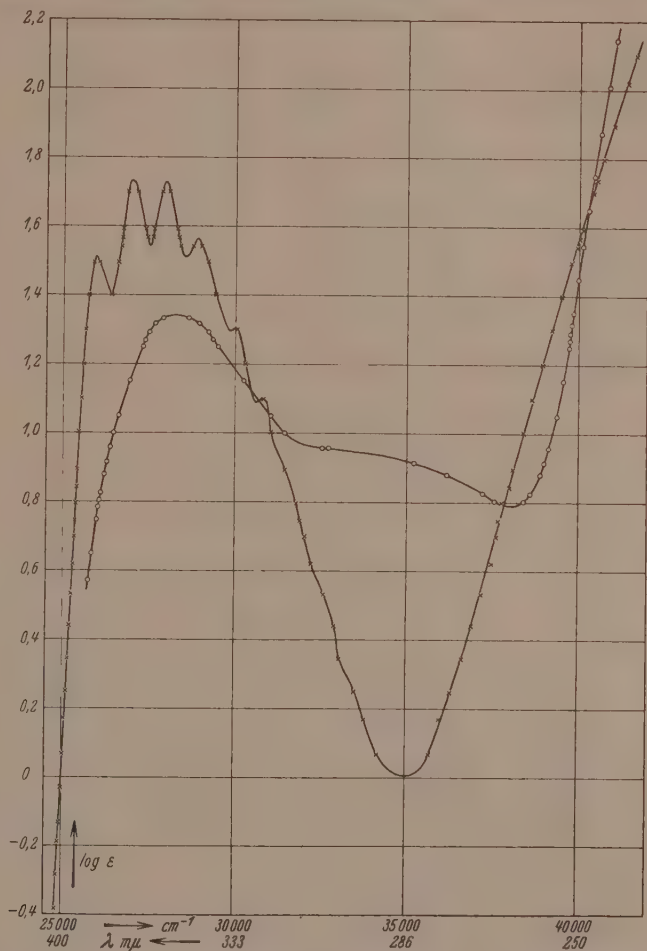


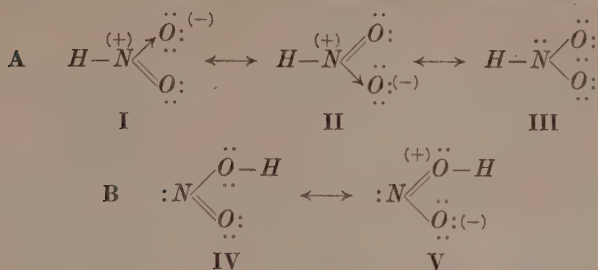
Fig. 1. 1. Natriumnitrit in $5 \cdot 10^{-3}$ norm. NaOH . 2. Salpetrige Säure in $5 \cdot 10^{-2}$ norm. HCl .

mit $K_c = 5 \cdot 10^{-4}$ ein dissoziierter Anteil von 1%. Da sich aber die Absorptionskurven von Säure und Ion bezüglich Lage und Intensität nicht größenordnungs mäßig unterscheiden, liegt der durch die Dissoziation bedingte Fehler noch innerhalb der Meßgenauigkeit der photographischen Methode.

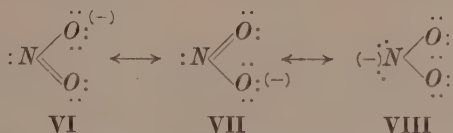
Wie aus cg. 1 hervorgeht, besitzt die langwellige Bande der salpetrigen Säure auch in wässriger Lösung bei 20° C eine ausgeprägte Schwingungsstruktur, und der Frequenzabstand der intensivsten Banden beträgt auch hier etwa 1000 cm^{-1} , ist also offenbar mit dem der Säure bzw. der Ester im Gaszustand identisch. Die mittlere Lage des Maximums ergibt sich zu etwa 27400 cm^{-1} , ist also gegenüber der des Ions nur unwesentlich gegen lange Wellen verschoben. Wie einige orientierende Messungen zeigten, tritt die Schwingungsstruktur auch bei den Estern in wässriger Lösung auf; dabei ist Lage und Intensität der langwelligen Bande kaum geändert, während der Anstieg zur kurzwelligen Bande um etwa 5000 cm^{-1} nach Rot verschoben ist. Da die Kernschwingungsfrequenzen auch in Lösungen bei Zimmertemperatur scharf definiert sind, wie ja aus der Schärfe der RAMAN-Banden hervorgeht, muß die meistens beobachtete Verwaschenheit der Elektronenbanden bei Lösungsspektren auf die durch den störenden Einfluß der Lösungsmittelmoleküle verursachte Unschärfe des Elektronensprunges zurückgeführt werden, die ihrerseits von der Abschirmung der Ladungswolke der *p*-Elektronen gegen äußere Störungen abhängt. So wurde die früher gemachte Beobachtung¹⁾, daß die Schwingungsstruktur der Benzolbande im Spektrum des Anilins verloren geht und beim Aniliniumion wieder auftritt, dadurch gedeutet, daß sich das freie Elektronenpaar des *N*-Atoms am *p*-Elektronensystem des Benzolkerns beteiligt bzw. durch die Anlagerung des Protons wieder aus demselben ausscheidet²⁾. Im Fall der salpetrigen Säure ist eine analoge Deutung offenbar nicht möglich, da man nicht annehmen kann, daß das *p*-Elektronensystem in der Säure und ihren Estern gegen äußere Störungen besser abgeschirmt ist als im Ion. Die Unschärfe des Elektronensprunges beim Ion ist deshalb wohl der starken elektrostatischen Wechselwirkung mit den H_2O -Molekülen infolge der Ladung oder vielleicht auch dem Eingehen von „Wasserstoffbindungen“ zuzuschreiben.

Für die salpetrige Säure sind die tautomeren Formen A und B diskutiert worden, wobei jede dieser Formen außerdem ein mesomeres System darstellt:

¹⁾ Vgl. I. ²⁾ Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß nach den Messungen von H. S. FRENCH und C. M. GENS (J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 2600) auch bei den Aminoxyden $\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{O}$ die Absorption gegenüber dem Spektrum der Amine selbst stark gegen kurze Wellen verschoben ist.



Eine sichere Entscheidung, ob in der freien Säure die Form A oder die Form B oder ein Gleichgewicht zwischen beiden vorliegt, ist bisher nicht erbracht worden¹⁾. Dagegen liegen in den Estern mit Sicherheit Derivate der Form B vor, wie der außerordentlich große Unterschied z. B. in den Siedepunkten der Nitrite und der isomeren Nitroverbindungen zeigt. Das Ion



kann sowohl aus A wie aus B durch Abgabe eines Protons entstehen, aus Messungen am Ion läßt sich deshalb auf die Konstitution der Säure nicht schließen.

LANGSETH und WALLIS²⁾ haben aus den relativen Intensitäten und den Polarisationszuständen der drei beim Nitrition beobachteten RAMAN-Banden geschlossen, daß sich der Zustand des Ions nur durch die ringförmige Grenzformel VIII mit der negativen Ladung am N-Atom beschreiben lasse, da mit der Tatsache, daß alle drei Eigenschwingungen des Ions RAMAN-aktiv sind, nur die Symmetriegrade

$C_{\infty v} (^{(-)}\text{O}-\text{N}=\text{O})$ und $C_{2v} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)$ vereinbar sind, von denen die

gestreckte Form $C_{\infty v}$ aus Analogiegründen und auf Grund von Röntgenuntersuchungen auszuschließen ist. Dieser Schluß ist sicher insofern zu weitgehend, als eine symmetrische gewinkelte Struktur auch in dem mesomeren System $\text{VI} \longleftrightarrow \text{VII}$ vorliegt, denn die Mesomerie

¹⁾ Vgl. die Literatur in GMELINS Handbuch d. anorg. Chemie, 8. Aufl. 1936. System-Nr. 4, S. 887, 896. ²⁾ A. LANGSETH und E. WALLIS, Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 209.

bedeutet ja gerade, daß der stationäre Zustand des Ions zwischen

diesen Grenzformeln liegt und sich auch durch die Formel $\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:} \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$

symbolisieren läßt¹⁾, die ebenfalls den Symmetriegrad C_{2v} besitzt. Auf Grund der Absorption, die in ihrem langwelligen Abfall bis an die Grenze des sichtbaren Spektralbereiches reicht, kann man deshalb vielmehr schließen, daß die Grenzformel VIII am Zustand des Ions keinen maßgeblichen Anteil hat, sondern daß sich dieser weitgehend durch die Grenzformel VI und VII beschreiben läßt. In entsprechender Weise ist am Zustand der Nitroverbindungen, deren Mesomerie ebenfalls durch $\text{I} \leftrightarrow \text{II} \leftrightarrow \text{III}$ gegeben ist, wenn man H durch einen Alkylrest R ersetzt, die Grenzformel III vermutlich nicht wesentlich beteiligt, was etwa auch durch das hohe Dipolmoment (semipolare Bindung!)²⁾ oder durch Messungen des Parachors³⁾ bestätigt wird.

Die eben erwähnte Gleichheit der Ladungsverteilung in den Nitroparaffinen und der tautomeren Form A der salpetrigen Säure ließe erwarten, daß auch ihre Absorption praktisch identisch ist, wenn das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ weitgehend zugunsten der Form A liegen würde. Aus der Tatsache, daß einerseits die Spektren der salpetrigen Säure und ihrer Ester nahezu zusammenfallen, während die langwellige Bande der salpetrigen Säure gegenüber der des Nitromethans um fast 10000 cm^{-1} gegen Rot verschoben ist, muß man zwangsläufig folgern, daß auch ein eventuell vorhandenes Tautomeriegleichgewicht der salpetrigen Säure praktisch vollständig auf der Seite der Form B liegt. Dies ist ein erneuter Hinweis darauf, wie wenig zuverlässig die aus dem reaktiven Verhalten gezogenen Schlüsse über die Lage von Gleichgewichten sein können⁴⁾.

Der unerwartet große Unterschied in den Spektren des Nitromethans einerseits und der salpetrigen Säure bzw. des Methylnitrits

¹⁾ Vgl. E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 774. Dabei bedeuten die beiden gestrichelten Bindungen, daß ein p -Elektronenpaar drei Atome bindet, wobei die Verteilung der Elektronen symmetrisch zum N -Atom ist. ²⁾ N. V. SIDGWICK, J. chem. Soc. London **1929**, 1109. ³⁾ W. A. NOYES und B. SINGH, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 802. ⁴⁾ So folgert z. B. RASCHIG (Z. anorg. allg. Chem. **155** (1926) 238) aus der Reduktion von HNO_2 mit SnCl_2 , daß etwa 10% der Säure in der Form A vorliegen, während H. LIEBMANN (Diss. Dresden 1914) auf Grund von Geschwindigkeitsmessungen der Reaktion $2 \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ sogar ein starkes Vorherrschen der Form A annimmt.

andererseits kann nicht auf die verschiedene Lage der Atomkerne zurückgeführt werden¹⁾, sondern muß in einer verschiedenartigen Elektronenverteilung der beiden tautomeren Formen begründet sein. Diese unterscheidet sich nun lediglich dadurch, daß im Nitromethan das freie Elektronenpaar des *N* Atoms, im Methylnitrit ein freies Elektronenpaar eines der *O* Atome durch die $-CH_3$ Gruppe festgelegt ist. Da letzteres sich gewöhnlich nicht besonders stark in der Absorption bemerkbar macht, wie z. B. aus der Ähnlichkeit der Spektren der Carbonsäuren und ihrer Salze und im vorliegenden Fall der salpetrigen Säure und des Nitritions hervorgeht, kann nur die Beteiligung des freien Elektronenpaares des Stickstoffes an dem mesomeren System der NO_2 Gruppe für die starke Rotverschiebung des Nitritspektrums gegenüber dem der Nitroparaffine verantwortlich gemacht werden²⁾. Damit ist etwa die starke Rotverschiebung der langwelligen Benzolbande im Anilin zu vergleichen, obwohl hier die Verschiebung nur etwa 4000 cm^{-1} beträgt.

2. Salpetersäure.

Die langwellige Bande des Nitrations in Wasser nach den Messungen von SCHIEBE³⁾ (Maximum bei 33150 cm^{-1}) ist gegenüber der des Nitritions um 4850 cm^{-1} gegen kurze Wellen verschoben, während der Anstieg zur kurzwelligen Bande bei beiden Ionen ungefähr zusammenfällt, was auf einen ähnlichen photochemischen Zerfall des

¹⁾ Vgl. dazu F. ARNDT und B. EISTERER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 2040.

²⁾ Daraus geht hervor, daß die auf die praktische Identität der Spektren begründete Annahme von ARNDT und EISTERER (loc. cit.), daß der mesomere Zustand der Harnsäure und des Urations „nicht wesentlich verschieden“ seien,



und



nicht verallgemeinert werden kann.

³⁾ G. SCHIEBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2616.

Nitrations hindeutet. Das Spektrum der undissoziierten Säure, das wegen ihrer Stärke in wässriger Lösung nicht erhalten werden kann,

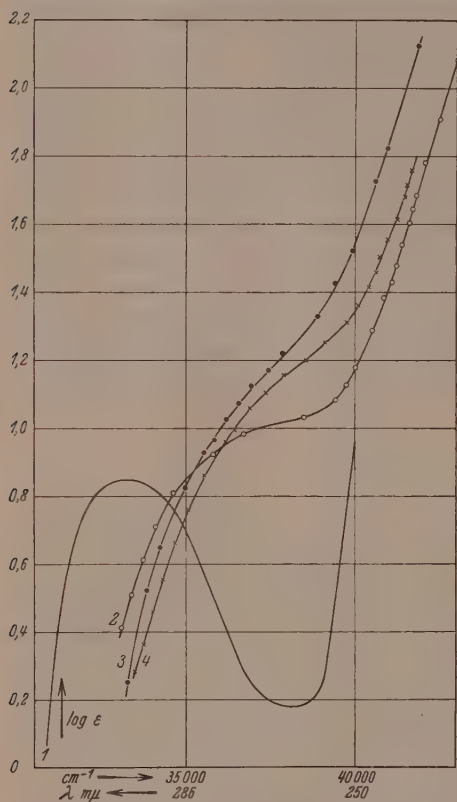
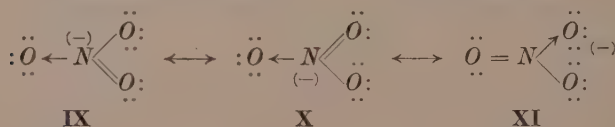


Fig. 2. 1. Kaliumnitrat in Wasser. 2. Salpetersäure in Dioxan. 3. Äthylnitrat in Dioxan. 4. Äthylnitrat in Wasser.

ist von v. HALBAN und EISENBRAND¹⁾ und später von HANTZSCH²⁾ in Äther und Hexan als Lösungsmittel aufgenommen worden. Um direkt vergleichbare Kurven zu erhalten, haben wir Salpetersäure in wasserfreiem Dioxan und ebenso Äthylnitrat in Dioxan und in Wasser untersucht (vgl. Fig. 2). Man sieht, daß alle drei Kurven sich nicht grundsätzlich unterscheiden, die langwellige Bande des Nitrations ist lediglich um 2 bis 3000 cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben, während der Anstieg zur kurzwelligen Bande noch geringere Änderungen aufweist, so daß die schwache langwellige Bande zum Teil von der intensiven kurzwelligen überlagert wird und ihr Maximum nicht mehr heraustritt³⁾.

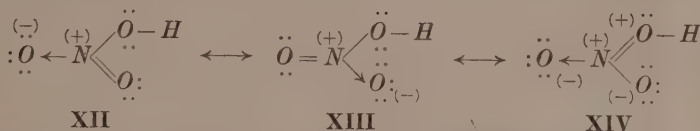
Das mesomere System des Nitrations



¹⁾ H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physik. Chem. **132** (1928) 433.

²⁾ A. HANTZSCH, Z. physik. Chem. **149** (1930) 161. ³⁾ Die von HANTZSCH (loc. cit.) hervorgehobene Unterscheidung zwischen „kontinuierlicher“ und „selek-

ist gegenüber dem des Nitritions verzweigt, was gewöhnlich schon mit einer Ultraviolettverschiebung der Absorption verbunden ist¹⁾. Für die Salpetersäure und ihre Ester kommen die folgenden elektromeren Grenzstrukturen in Betracht:



In beiden Fällen unterscheiden sich die mesomeren Systeme von denen der salpetrigen Säure bzw. des Nitritions nur dadurch, daß das freie Elektronenpaar des *N*-Atoms durch die Anlagerung des dritten Sauerstoffatoms aus dem *p*-Elektronensystem des ganzen Moleküls ausgeschieden ist. Dem entspricht analog wie beim Übergang vom Nitrit zum Nitromethan (oder vom Amin zum Ammoniumion bzw. zum Aminoxyd) die starke Ultraviolettverschiebung der langwelligen Bande, wobei diese Verschiebung deswegen geringer ist, weil die freien Elektronenpaare des *O*-Atoms ihrerseits an der Mesomerie beteiligt sind und somit wieder eine Rotverschiebung bedingen.

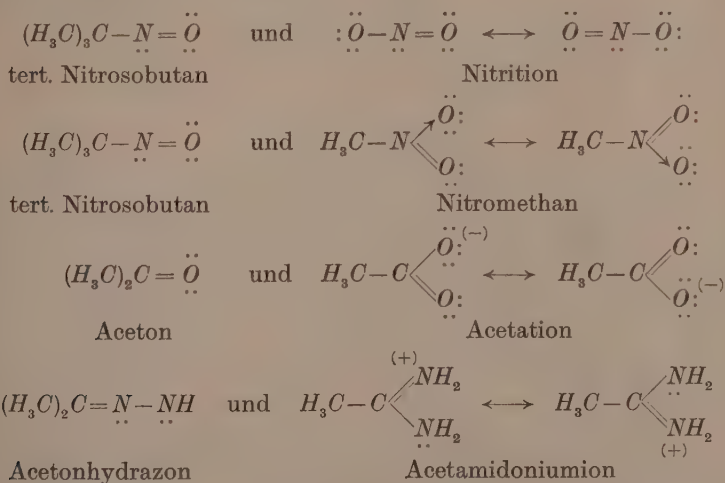
Von besonderem Interesse ist weiterhin ein Vergleich der polaren Grenzformeln V und XIV. Nach einer von PAULING²⁾ aufgestellten „Regel benachbarter Ladungen“ (adjacent charge rule) haben solche polaren Grenzstrukturen, bei denen benachbarte Atome das gleiche Ladungsvorzeichen besitzen, infolge des Auftretens COULOMBScher Abstoßungskräfte an dem Zustand des betreffenden Moleküls keinen Anteil. Für den Fall der Salpetersäure würde das bedeuten, daß die Grenzformel XIV von vornherein sehr unwahrscheinlich ist. Tatsächlich konnten PAULING und BROCKWAY³⁾ aus Elektronenbeugungsversuchen an Methylnitrat sehr wahrscheinlich machen, daß der Zustand des Esters allein durch die Mesomerie XII \longleftrightarrow XIII gegeben ist, da die auf Grund dieser Voraussetzung berechnete Intensitätsverteilung der Elektronenstreuung am besten

tiver“ Absorption der Salpetersäure bzw. ihrer Salze ist danach gegenstandslos, denn es handelt sich zweifellos in allen Fällen um die gleiche Bande, die nur gegenüber der kurzwelligen Hauptbande mehr oder weniger verschoben ist.

¹⁾ Vgl. B. EISTERT, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 1938, 183, H. 40; ferner den Fall des Dinitro- und Trinitromethankaliums in II. ²⁾ L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 18 (1932) 498. ³⁾ PAULING und BROCKWAY, loc. cit.

3. Lichtabsorption und „Resonanzenergie“.

Die Überlagerung der (fiktiven) Eigenfunktionen, die man nach der Quantenmechanik den einzelnen Grenzstrukturen eines mesomeren Systems zuordnen kann, zu einer Gesamteigenfunktion, die den stationären Zustand des Moleküls beschreibt, liefert eine Wechselwirkungsenergie der p -Elektronen, die gegenüber der (wiederum fiktiven) Wechselwirkungsenergie einer hervorgehobenen Grenzstruktur um einen Betrag erniedrigt ist, der als „Sonderanteil“ der Energie oder — weniger richtig — als „Resonanzenergie“ zwischen diesen Grenzstrukturen, bezogen auf die hervorgehobene Struktur, bezeichnet wird¹⁾. Das bedeutet, daß der Energieinhalt eines solchen mesomeren Systems um diesen Sonderanteil geringer ist, als der eines Systems, das sich durch eine starre Grenzformel beschreiben ließe. Nach PAULING und SHERMAN²⁾ beträgt dieser Energiesonderanteil bei der Koppelung zweier Grenzstrukturen etwa 1 eV (etwa 23000 cal/Mol), bei der Koppelung dreier Grenzstrukturen aber schon das Doppelte. Es ist nun gelegentlich versucht worden³⁾, aus der Lage der längstwelligsten Absorptionsbande von Verbindungen, die einerseits eine einfache Doppelbindung besitzen, andererseits ein vergleichbares mesomeres System bilden, auf die Größe der „Resonanzenergie“ zu schließen. Solche vergleichbaren Fälle sind z. B.



¹⁾ Vgl. E. HÜCKEL, loc. cit., S. 764. ²⁾ L. PAULING und J. SHERMAN, J. chem. Physics 1 (1933) 606. ³⁾ Vgl. C. H. PURKIS und H. W. THOMPSON, loc. cit.

Tatsächlich liegt in allen diesen Fällen die längstwellige Absorptionsbande des mesomeren Systems gegen kürzere Wellen verschoben¹⁾, d. h. letzteres bedarf zum Übergang in den niedrigsten Elektronenanregungszustand einer höheren Energie als das Molekül mit einer lokalisierten Doppelbindung. Eine Übereinstimmung der so ermittelten Energiedifferenz mit der Resonanzenergie des betreffenden mesomeren Systems ist jedoch nur dann zu erwarten, wenn der angeregte Zustand der zu vergleichenden Moleküle energetisch wenigstens angenähert übereinstimmt, was keineswegs ohne weiteres anzunehmen ist. Nach Messungen von HAMMICK und LISTER²⁾ an einer Reihe aliphatischer Nitrosoverbindungen liegt das langwellige Maximum der $-N=O$ -Bande (wenig beeinflusst vom Lösungsmittel) bei etwa 15000 cm^{-1} , das der $>C=O$ -Gruppe nach Messungen von SCHEIBE³⁾ an wässrigen Acetonlösungen bei 37700 cm^{-1} , das der Carboxylgruppe nach Messungen von LEY und ARENDS⁴⁾ an wässrigen Lösungen von Essigsäure und *Na*-Acetat bei etwa 49200 cm^{-1} . Daraus und aus den vorliegenden Messungen errechnen sich folgende Energiedifferenzen in kcal/Mol für die Lage der längstwelligen Banden:

37	63	52	33
----	----	----	----

Ob diese Zahlen als ein direktes Maß für die „Resonanzenergie“ betrachtet werden können, ist, wie oben angedeutet, sehr zweifelhaft, höchstens vermögen sie die Größenordnung und vielleicht auch die Abstufung richtig wiederzugeben.

4. Experimentelles.

Die spektrographischen Absorptionsmessungen wurden nach der in den vorangehenden Arbeiten beschriebenen Methode (H_2 -Punktlampe, POOLscher Sektor, großer Quarzspektrograph von FUESS) gemacht. Zum Auffinden der Stellen gleicher Schwärzung diente ein mit Photozellen ausgerüsteter Plattenmeßapparat; der Fehler beträgt je nach der Steilheit der Absorptionskurve 20 bis 50 cm^{-1} . Die Temperatur der Lösungen wurde bei allen Aufnahmen auf $20 \pm 1^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

¹⁾ Der Anstieg zur längstwelligen Bande des Acetamidoniumions liegt nach unseren Messungen eben noch im Bereich des Quarzultraviolett, das Maximum ist nur mit einem Vakuumspektrographen erreichbar. ²⁾ D. L. HAMMICK und M. W. LISTER, J. chem. Soc. London **1937**, 491. ³⁾ G. SCHEIBE, Ber. dtsh. chem. Ges. **58** (1925) 586. ⁴⁾ H. LEY und B. ARENDS, Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 177.

Das verwendete Natriumnitrit pro analysi wurde einmal aus Wasser umkristallisiert. Reine wasserklare Salpetersäure wurde zur Entfernung der letzten Wasserspuren mehrmals im Vakuum aus einem Gemisch mit konzentrierter Schwefelsäure unterhalb 40° C überdestilliert. Das als Lösungsmittel verwendete Dioxan war nach den Angaben von HESS und FRAHM¹⁾ gereinigt, es zeigte jedoch in größerer Schichtdicke eine deutliche, im mittleren Ultraviolett beginnende Bandenabsorption, die vermutlich auf geringe und sehr schwer entfernbare Beimengungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist. Etwas bessere, aber ebenfalls nicht vollkommen befriedigende Durchlässigkeit zeigte das Exluan 06. Äthylnitrat wurde mehrmals in einer Schliffapparatur fraktioniert. Nach Angaben von BIRON²⁾ ist die Verseifungsgeschwindigkeit in wässriger Lösung so gering, daß eine Fälschung der Meßergebnisse nicht zu befürchten war.

¹⁾ K. HESS und H. FRAHM, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 2627. ²⁾ E. BIRON, Chem. Zbl. **1901**, (I) 365.

Tübingen, Physikalisch-chemische Abteilung des chemischen Institutes der Universität.

**Bemerkung zu einer Arbeit von K. SCHÄFER
über die thermischen Eigenschaften von Ortho-
und Parawasserstoff und Ortho- und Paradeuterium.**

Von

Karl Cohen und Harold C. Urey.

(Eingegangen am 5. 6. 39.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit¹⁾ zeigten wir, daß die Aufspaltung der Entartung des Orthozustandes nicht für die Dampfdruckdifferenzen zwischen $o\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ (oder zwischen $p\text{-D}_2$ und $o\text{-D}_2$) bei Temperaturen oberhalb 14° verantwortlich gemacht werden kann. In einer soeben erschienenen Arbeit vertritt K. SCHÄFER²⁾ einen entgegengesetzten Standpunkt. Es erscheint daher wichtig, diesen Punkt eingehender zu untersuchen.

Die Dampfdruckdifferenz zwischen $o\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ ist im wesentlichen³⁾ wiedergegeben durch die Gleichung⁴⁾:

$$\log_e p^o = -\frac{L^o - L^p}{RT} - \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C^o - C^p) dT + \log_e 3. \quad (1)$$

Es bedeuten p^o , L^o und C^o den Dampfdruck, die Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt und die Molwärme (wir unterscheiden nicht zwischen C_v und $C_{p=0}$) des Orthowasserstoffes, p^p , L^p und C^p sind dieselben Größen für $p\text{-H}_2$.

Das Doppelintegral kann nun geschrieben werden:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{RT} \int_0^T (C^o - C^p) dT + \int_0^T \frac{C^o - C^p}{RT} dT \\ = -\frac{\Delta L}{RT} + \log_e 3 + \frac{1}{RT} \int_T^\infty (C^o - C^p) dT - \int_T^\infty \frac{C^o - C^p}{RT} dT, \end{aligned}$$

wobei ΔL der Überschuß der Sublimationswärme von $o\text{-H}_2$ ist, verbunden mit der Aufspaltung der Entartung des $o\text{-H}_2$.

¹⁾ K. COHEN und H. C. UREY, J. chem. Physics **7** (1939) 157. ²⁾ K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 380. ³⁾ Man vernachlässigt hierbei die Korrekturen für die „Nichtidealität“ des Dampfes. ⁴⁾ K. SCHÄFER, loc. cit., Gleichung (26) oder K. COHEN und H. C. UREY, loc. cit., Gleichung (1) und (2).

Daraus folgt:

$$\log_e \frac{p^o}{p^p} = -\frac{(L^o - L^p - \Delta L)}{RT} - \frac{1}{RT} \int_T^\infty (C^o - C^p) dT + \int_T^\infty \frac{C^o - C^p}{dT} dT. \quad (2)$$

SCHÄFERS Theorie¹⁾ ist nun, daß

$$C^o - C^p = R \frac{\partial}{\partial T} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log_e (1 + 2e^{-\varepsilon/kT}) = 2R \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{\{1 + 2e^{-\varepsilon/kT}\}^2} \quad (3)$$

und daß

$$L^o - L^p = \Delta L = \frac{2}{3} \varepsilon N. \quad (4)$$

wird. Für ε wird $5.7 k$ gesetzt; daraus ergibt sich $\Delta L = 7.55 \text{ cal/Mol}$.

Unter der Annahme, daß Gleichungen (3) und (4) richtig sind, und indem man daran festhält, daß

$$C^o - C^p \sim \frac{2R}{9} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 = \frac{A}{T^2}$$

für $kT \gg \varepsilon$ gilt, wird Gleichung (2) zu

$$\log_e \frac{p^o}{p^p} \sim -\frac{1}{2R} \frac{A}{T^2} = -\frac{1}{2R} \frac{T_1^2}{T^2} (C^o - C^p)_{T=T_1}. \quad (5)$$

Wenn man die Werte von MENDELSSOHN, RUHEMANN und SIMON²⁾ für 50% $o\text{-H}_2$ berücksichtigt, findet man³⁾ nach Abzug der spezifischen Wärme von $p\text{-H}_2$, errechnet nach dem DEBYE-Gesetz mit $\Theta = 91$, daß bei 12° ($C^{50\%-o} - C^p$) Null ist. Wir wollen für den äußersten möglichen Fehler in der Messung von ($C^{50\%-o} - C^p$) 0.05 cal/Mol in Rechnung setzen. Das ergibt:

$$(C^o - C^p)_{T=12^\circ} = 0.1 \text{ cal/Mol.}$$

Daraus folgt:

$$\log_e \frac{p^o}{p^p} = -0.025 \left(\frac{12}{T} \right)^2$$

oder

$$\frac{p^o}{p^p} = e^{-0.025 \left(\frac{12}{T} \right)^2} = 1 - 0.025 \left(\frac{12}{T} \right)^2$$

Bei $T = 14.4^\circ$ ist $p^o/p^p = 1 - 0.017$ und bei $T = 20.6^\circ$ $p^o/p^p = 1 - 0.008$. Im Gegensatz dazu stehen die experimentellen Angaben⁴⁾, nämlich $p^o/p^p = 1 - 0.069$ bzw. $1 - 0.046$.

Um auf dieser Basis erfolgreich die beobachteten Unterschiede in den Dampfdrucken erklären zu können, muß man $(C^o - C^p)_{12^\circ}$

¹⁾ K. SCHÄFER, loc. cit., S. 385ff. ²⁾ K. MENDELSSOHN, K. RUHEMANN und F. SIMON, Z. physik. Chem. (B) 15 (1931) 121. ³⁾ Siehe Tabelle 1 weiter unten. ⁴⁾ W. KEESOM, A. BIJL und H. VAN DER HORST, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden Nr. 217a (1931) oder K. SCHÄFER, loc. cit., S. 390 (Tabelle 2).

=0.5 cal/Mol einsetzen, was aber absolut im Widerspruch zu den Versuchsdaten steht.

Im Hinblick auf das soeben Gesagte ist es interessant zu sehen, wie SCHÄFER die von ihm vorgeschlagene Erklärung mit den experimentell gefundenen Werten in Einklang bringt.

Die Angaben von F. SIMON und Mitarbeitern bestehen aus sieben Messungen in einem Temperaturbereich von 4.57° bis 8.31° mit gewöhnlichem Wasserstoff (75% *o*-H₂) und aus 41 Messungen in einem Temperaturbereich von 2.74° bis 11.47° mit 50% ortho-Wasserstoff. SCHÄFER untersucht sein Gesetz an einer adaptierten Kurve von Messungen an *n*-H₂, indem er sechs Werte zwischen 5.1° und 9.7° abliest. In der untenstehenden Tabelle haben wir den Vergleich für die 48 experimentell gefundenen Werte durchgeführt. Spalte 2 gibt die Werte für ε/kT mit $\varepsilon/k=5.7$. In der dritten Spalte stehen die berechneten Werte für $C^n - C^p$ aus Gleichung (3), nämlich:

$$C^n - C^p = \frac{3}{4} (C^o - C^p) = 2.979 \left(\frac{5.7}{T} \right)^2 \frac{e^{-5.7/T}}{\{1 + 2e^{-5.7/T}\}^2}, \quad (6)$$

und in der vierten Spalte sind die experimentellen Werte von $C^n - C^p$ aufgeführt. C^p wird berechnet nach dem DEBYE-Gesetz mit $\Theta=91$. Die Werte von $C^n - C^p$ aus den Messungen von $C^{50\% \text{ } o} - C^p$ werden durch Multiplikation des letzteren Wertes mit dem Faktor 3/2 erhalten. Dies ist erlaubt, wenn Gleichung (6) richtig ist. SCHÄFERS Werte sind durch kursiven Satz gekennzeichnet¹⁾. Die fünfte Spalte zeigt die Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Werten von $C^o - C^p$.

Tabelle 1.

<i>T</i>	ε/kT	$(C^n - C^p)_{\text{ber.}}$	$(C^n - C^p)_{\text{beob.}}$	Differenz
2.74	2.080	1.031	0.600	+0.43
3.73	1.528	0.734	0.531	+0.20
4.02	1.417	0.662	0.453	+0.21
4.47	1.275	0.557	0.444	+0.11
4.57	1.247	0.537	0.396	+0.14
4.65	1.225	0.521	0.497	+0.02
4.68	1.218	0.516	0.408	+0.11
4.81	1.185	0.492	0.515	-0.02
5.2	1.1	0.43	0.38	+0.05
5.34	1.067	0.409	0.356	+0.05

¹⁾ Für diese Zahlen sind Spalte 2 und 3 direkt aus SCHÄFERS Arbeit (loc. cit., Tabelle 1, S. 386) übernommen worden. Die Werte von *T* sind berechnet für $\varepsilon/k=5.7$ und die Werte $C^n - C^p$ sind interpoliert für diese Temperaturen (*T*) zwischen seinen Werten, die in Spalte 4 und 6 von Tabelle 1 stehen.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

T	ε/kT	$(C^n - C^p)_{\text{ber.}}$	$(C^n - C^p)_{\text{beob.}}$	Differenz
5'42	1'051	0'399	0'393	+ 0'01
5'67	1'005	0'367	0'345	+ 0'02
5'67	1'005	0'367	0'292	+ 0'08
5'7	1'0	0'36	0'34	+ 0'02
5'77	0'987	0'355	0'362	- 0'01
5'91	0'964	0'340	0'401	- 0'06
5'96	0'956	0'335	0'375	- 0'04
6'11	0'932	0'319	0'287	+ 0'03
6'17	0'923	0'313	0'338	- 0'03
6'19	0'920	0'311	0'285	+ 0'03
6'20	0'919	0'311	0'293	+ 0'02
6'22	0'916	0'309	0'305	0'00
6'3	0'9	0'30	0'30	0'00
6'35	0'897	0'296	0'305	- 0'01
6'60	0'863	0'275	0'297	- 0'02
6'61	0'862	0'275	0'264	+ 0'01
6'94	0'821	0'250	0'254	0'00
6'96	0'818	0'248	0'239	+ 0'01
7'1	0'8	0'24	0'25	- 0'01
7'17	0'794	0'234	0'237	0'00
7'18	0'793	0'234	0'243	- 0'01
7'18	0'793	0'234	0'222	+ 0'01
7'30	0'780	0'226	0'206	+ 0'02
7'50	0'760	0'215	0'182	+ 0'03
7'60	0'750	0'209	0'182	+ 0'03
7'85	0'726	0'196	0'167	+ 0'03
7'86	0'725	0'196	0'201	- 0'01
7'94	0'717	0'191	0'156	+ 0'04
8'1	0'7	0'18	0'19	- 0'01
8'15	0'699	0'182	0'182	0'00
8'31	0'686	0'175	0'165	+ 0'01
8'38	0'680	0'172	0'147	+ 0'03
8'62	0'661	0'163	0'195	- 0'03
8'65	0'658	0'161	0'162	0'00
8'94	0'638	0'151	0'140	+ 0'01
9'08	0'627	0'146	0'108	+ 0'04
9'17	0'621	0'143	0'098	+ 0'05
9'5	0'6	0'13	0'12	+ 0'01
9'72	0'586	0'128	0'063	+ 0'07
9'75	0'584	0'127	0'096	+ 0'03
9'99	0'571	0'121	0'051	+ 0'07
10'55	0'540	0'108	0'044	+ 0'06
11'15	0'511	0'096	- 0'003	+ 0'10
11'47	0'497	0'091	+ 0'012	+ 0'08

Der Fehler der theoretischen Kurve wird offensichtlich, sobald man dem von SCHÄFER betrachteten mittleren Gebiet ($5'2^\circ < T < 9'5^\circ$)

die experimentellen Punkte an beiden Extremgebieten ($2.7^\circ < T < 5.2^\circ$ und $9.5^\circ < T < 11.5^\circ$) zufügt. Die Kurve entspricht den Angaben nur zwischen 5.7° und 9.0° , steigt weit über die experimentell gefundenen Punkte oberhalb und unterhalb dieses Temperaturgebietes. Wir haben ohne Erfolg versucht, eine bessere Annäherung mit einer anderen Kurve dieses Typus zu erhalten. Wenn man z. B. versucht ε/k zu verändern, um eine bessere Übereinstimmung mit den Tieftemperaturpunkten zu erhalten, so neigt sich die Kurve im mittleren Gebiet unter die experimentellen Punkte.

Wir haben oben gesehen, daß man, um die Dampfdruckdifferenzen auf der Grundlage der anomalen Molwärme zu erklären, $(C^o - C^p)_{12^\circ}$ zu ~ 0.5 cal/Mol setzen muß. Für die Gleichung (3) mit $\varepsilon/k = 5.7$ finden wir nur $(C^o - C^p)_{12^\circ} = 0.11$ cal/Mol.

Daher ist Gleichung (3) nicht imstande, selbst unter der Annahme, daß sie die anomale Molwärme von $o\text{-H}_2$ richtig beschreibt, den Unterschied im Dampfdruck zwischen $o\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ zu erklären. Dieser Schluß folgt nicht nur aus unserer thermodynamischen Analyse, die wir oben dargelegt haben, sondern kann direkt aus den Gleichungen und Zahlen erhalten werden, die SCHÄFER zur Unterstützung seiner Theorie gibt.

Aus Gleichung (1) nach Substitution für $C^o - C^p$ aus (3) erhalten wir:

$$\log_{10} \frac{p^o}{p^p} = -\frac{L^o - L^p}{4.573 T} - \log_{10} (1 + 2e^{-\varepsilon/kT}) + \log_{10} 3. \quad (7)$$

Wenn Gleichung (3) und (4) richtig sind, folgt $L^o - L^p = 7.55$. SCHÄFER setzt für gegebene Temperaturen die beobachteten Werte p^o/p^p ein, berechnet das zweite Glied auf der rechten Seite der Gleichung mit $\varepsilon/k = 5.7$ und folgert auf $L^o - L^p$. Er findet¹⁾ Werte für $L^o - L^p$, die in geringem Maße um den Wert von 9.12 streuen. Dies ist offensichtlich nicht zu weit entfernt von dem vorausgesagten Wert 7.55 cal und daher in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

Es ist ganz lehrreich, ein typisches Ergebnis in einer etwas verschiedenen Art zu zerlegen. Bei $T = 19.37^\circ$ ist $\log_{10} p^o/p^p = -0.0222$, und man findet $L^o - L^p$ zu 9.11 cal.

Wir schreiben Gleichung (7) folgendermaßen um:

$$\log_{10} \frac{p^o}{p^p} = \left\{ -\frac{7.55}{4.573 T} - \log_{10} (1 + 2e^{-5.7/T}) + \log_{10} 3 \right\} - \frac{9.11 - 7.55}{4.573 T}.$$

¹⁾ K. SCHÄFER, loc. cit., Tabelle 2, S. 390.

Die drei ersten Glieder auf der rechten Seite geben den „korrekten theoretischen“ Beitrag zu $\log_{10} p^o/p^p$; das letzte Glied stellt, was man den „Beitrag der Abweichung vom theoretischen Wert $L^o - L^p$ “ nennen könnte, dar. Zahlenmäßig ergibt sich:

$$\begin{aligned}\log_{10} \frac{p^o}{p^p} &= -0.0222 = \{-0.0852 - 0.3965 + 0.4771\} - 0.0176 \\ &= -0.0046 - 0.0176.\end{aligned}$$

D. h.: Der Beitrag der „Abweichung“ ist 3.8mal so groß wie der theoretische Beitrag. 95 % des Beitrages von den 7.55 cal Überschuß der o - H_2 -Bindungsenergie sind bereits bei $T = 19.37^\circ$ durch das zweite und dritte Glied in der Klammer kompensiert worden. Das ist die fundamentale Schwierigkeit einer Erklärung von der Art, wie sie vorgeschlagen wird. Und ein verschiedener oder variierender Wert von ε/k kann diese Schwierigkeit nicht überbrücken. Die zahlenmäßige Durchrechnung von SCHÄFERS Resultat bekräftigt unsere generelle Analyse.

Wenn jedoch die Rechnungen von SCHÄFER nicht seine Theorie bekräftigen, dann zeigen sie in ganz wirkungsvoller Weise, daß etwa 1.6 cal o - H_2 -Bindungsenergie, die nicht begleitet sind von irgendeiner Molwärme und die daher nicht kompensiert werden dürfen durch die Entwicklung eben dieser Molwärme, für den Dampfdruckunterschied verantwortlich gemacht werden können. Dies ist aber genau unsere Anschauung!

Es liegt nicht in unserer Absicht, zu leugnen, daß diese anomale spezifische Wärme abzuleiten ist von der Aufspaltung der Entartung des rotierenden Orthomoleküls, auch nicht, daß dieser Effekt durch die PAULINGSche Potentialfunktion und die Zustandssumme

$$1 + 2 \exp. \left(-\frac{E_1^1 - E_1^0}{kT} \right)$$

roh beschrieben werden kann¹⁾.

Wir halten jedoch daran fest, daß keine exakte Übereinstimmung mit der Molwärmekurve auf Grund dieser einfachen Annahme erzielt werden kann und ferner: daß dieser gesamte Effekt ohne merklichen Einfluß auf den Dampfdruck von o - H_2 bei Temperaturen oberhalb 14° ist.

¹⁾ Siehe R. B. SCOTT, F. G. BRICKWEDDE, H. C. UREY und M. H. WAHL, J. chem. Physics 2 (1934) 454.

Es ist gegen die Interpretation des Dampfdruckunterschiedes als Ergebnis eines Unterschiedes in den VAN DER WAALS-Kräften der Einwand gemacht worden, daß die zweiten Virialkoeffizienten von $o\text{-}H_2$ und $p\text{-}H_2$ experimentell identisch seien¹⁾. Gegenwärtig ist jedoch die Theorie der Virialkoeffizienten bei tiefen Temperaturen nicht genügend weit entwickelt, daß es erlaubt wäre, die Änderung des Virialkoeffizienten auf Grund einer geringen Änderung in den VAN DER WAALS-Kräften vorauszusagen. Es erscheint uns wahrscheinlich, daß der zweite Virialkoeffizient sich ziemlich unempfindlich gegenüber Änderungen der VAN DER WAALS-Koeffizienten verhalten wird.

¹⁾ K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 85.

New York, Columbia-Universität.

Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. II¹⁾.

Die Bedeutung der partiellen molaren Größen in der Theorie der Lösungen.

Von

Karl Fredenhagen und Werner Schulze.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 5. 39.)

1. Die von G. N. LEWIS eingeführten partiellen molaren Volumina und Energien sind definiert als die differentiellen Änderungen des Gesamtvolumens und der Gesamtenergie einer Lösung mit der Molzahl der betreffenden Komponenten.

2. Der Schluß, daß die gelösten Stoffe in einer Lösung Volumina und Energien besitzen, welche den von LEWIS definierten partiellen molaren Größen entsprechen, ist nach der von ihm gegebenen Ableitung zur zulässig, wenn die Molzahlen der miteinander zur Vermischung gelangenden Stoffe auch in der Lösung erhalten bleiben und wenn allen Molekülen der einzelnen Stoffarten in der Lösung die gleichen Volumina und Energien zukommen.

3. Diese beiden Voraussetzungen sind aber nur dann erfüllt, wenn Volumen und Energie der Lösung lineare Funktionen der Volumina und Energien der reinen Stoffe sind. Alsdann aber werden die partiellen molaren Größen identisch mit den entsprechenden Eigenschaften der reinen Stoffe.

Die Frage, welches Volumen und welche Energie den gelösten Stoffen zukommen, ist seit langem gestellt, aber es wurde auch bald erkannt, daß eine Antwort nicht leicht zu geben sei. Wenn bei Herstellung einer binären Lösung aus den Komponenten *A* und *B* weder Volumen- noch Energieänderungen eintreten, d. h. wenn sich Volumen und Energie der Lösung additiv aus den Volumina und Energien der reinen Stoffe zusammensetzen gemäß den Gleichungen:

$$V_{Ls} = n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0, \quad (1a)$$

$$U_{Ls} = n_1 u_A^0 + n_2 u_B^0, \quad (1b)$$

so folgt, daß *A* und *B* in der Lösung dasselbe Volumen und dieselbe Energie wie im reinen Zustande haben. Dieser ideale Grenzfall setzt voraus, daß *A* und *B* gegeneinander chemisch indifferent sind und daß auch die zwischenmolekularen Kräfte einander gleich sind:

$$(A \longleftrightarrow A) = (A \longleftrightarrow B) = (B \longleftrightarrow B).$$

¹⁾ K. FREDENHAGEN, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 51.

Im allgemeinen aber treten bei der Herstellung einer Lösung sowohl Volumen- wie Energieänderungen ein:

$$V_{Ls} = n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0 \pm \Delta V, \quad (2a)$$

$$U_{Ls} = n_1 u_A^0 + n_2 u_B^0 \pm \Delta U, \quad (2b)$$

und es erhebt sich dann die Frage, wie man die ΔV - und ΔU -Werte auf die Komponenten zu verteilen hat.

KOHLRAUSCH und HALLWACHS¹⁾ untersuchten die Volumänderungen, welche bei der Auflösung von Salzen in Wasser eintreten.

Sie fanden keine lineare Abhängigkeit und definierten, um eine einfache Beschreibung ihrer experimentellen Ergebnisse zu ermöglichen, eine Größe φ , gemäß der Gleichung:

$$\varphi_B = \frac{V_{Ls} - n_1 v_A^0}{n_2}. \quad (3)$$

Fig. 1 zeigt ein Beispiel für diese Gleichung.

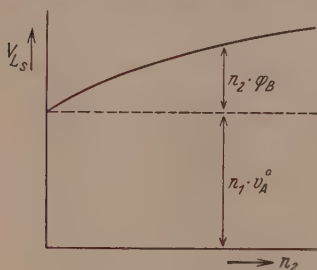


Fig. 1.

KOHLRAUSCH und HALLWACHS nannten φ das „scheinbare“ Molvolumen des gelösten Stoffes, und zwar aus folgenden Gründen: Sie fanden:

1. $\varphi_B \neq v_B^0$,
2. $\varphi_B = f(n_2/n_1)$,

und zwar schon in Konzentrationen, bei denen man Wechselwirkungen zwischen den B -Molekülen noch nicht in Betracht zu ziehen braucht.

3. In einigen Fällen, wie z. B. bei Lösungen von Magnesiumsulfat in Wasser, ergab sich V_{Ls} kleiner als das Volumen des in ihm enthaltenen reinen Lösungsmittels, was negativen Werten von φ_B entspricht.

Alle diese Ergebnisse lassen sich nur durch die Annahme erklären, daß φ_B nicht das wahre Molvolumen des gelösten Stoffes darstellt, sondern daß Beeinflussungen der Moleküle der miteinander vermischten Stoffe und damit auch Veränderungen des von ihnen eingenommenen Volumens stattfinden. Das wahre Molvolumen des gelösten Stoffes würde man also erst dann angeben können, wenn man zu bestimmen vermöchte, welcher Anteil der gesamten Volumenänderungen auf das Lösungsmittel selbst entfällt. Besonders die an-

¹⁾ KOHLRAUSCH und HALLWACHS, Ann. Physik (3), 53 (1894) 14.

geführte dritte Beobachtung, daß φ_B in einigen Fällen negative Werte annimmt, läßt sich physikalisch nur durch die Annahme erklären, daß sich bei der Vermischung irgendwelche Lösungskomplexe ($A_x B_y$) bilden, welche ein kleineres Volumen einnehmen, als dem Volumen der in ihnen enthaltenen Lösungsmittelmoleküle entspricht¹⁾.

G. N. LEWIS²⁾ behandelt das gleiche Problem in folgender Weise. Es sei eine Lösung aus n_1 -Molen A und n_2 -Molen B mit dem Gesamtvolumen V_{Ls} gegeben. Unter der Voraussetzung, daß alle anderen unabhängigen Veränderlichen konstant gehalten werden, definiert er dann die von ihm eingeführten, durch einen Querstrich gekennzeichneten partiellen molaren Größen gemäß den folgenden Gleichungen:

$$\frac{\partial V_{Ls}}{\partial n_1} = \bar{v}_A; \quad \frac{\partial V_{Ls}}{\partial n_2} = \bar{v}_B. \quad (4a)$$

\bar{v}_A ist hierdurch definiert als die relative Änderung des Lösungsvolumens mit der Menge von A oder als die Volumenänderung einer sehr großen Menge einer Lösung bei Zusatz von 1 Mol A (alle anderen unabhängigen Veränderlichen müssen natürlich konstant gehalten werden). Diese Definition von \bar{v} — und damit der partiellen molaren Größen überhaupt — ist eine rein analytisch-beschreibende und sagt nichts über die Vorgänge aus, durch welche die bei der Vermischung eintretenden Veränderungen von \bar{v}_A bewirkt werden. Ebenso wenig aber folgt aus dieser Definition, daß wirklich alle Moleküle von A und B in der Lösung die den Größen \bar{v}_A und \bar{v}_B entsprechenden Volumina einnehmen. G. N. LEWIS glaubt jedoch diesen letzteren Schluß ziehen zu können, und zwar auf Grund folgender Überlegung.

Es sei eine aus n_1 -Molen A und n_2 -Molen B bestehende Lösung vom Volumen V_{Ls} gegeben. Wenn dann alle anderen unabhängigen Veränderlichen konstant gehalten werden, so hängt V_{Ls} nur von n_1 und n_2 ab. Es folgt also:

$$dV_{Ls} = \frac{\partial V_{Ls}}{\partial n_1} \cdot dn_1 + \frac{\partial V_{Ls}}{\partial n_2} dn_2. \quad (5)$$

$$dV_{Ls} = \bar{v}_A dn_1 + \bar{v}_B dn_2. \quad (5a)$$

Gleichung (5a) läßt sich unter der Bedingung integrieren, daß \bar{v}_A und \bar{v}_B konstant gehalten werden. Da aber, wie LEWIS betont, die partiellen molaren Größen intensive Eigenschaften der Lösung dar-

¹⁾ K. FREDENHAGEN, Z. Elektrochem. **43** (1937) 28. ²⁾ G. N. LEWIS, Z. physik. Chem. (A) **61** (1908) 144 und G. N. LEWIS und M. RANDOLT, Thermodynamik. Julius Springer: Wien 1927.

stellen, welche nicht von den Gesamtmengen der einzelnen Bestandteile, sondern nur von der Zusammensetzung, also von den relativen Mengen von A und B abhängen, ist dies dann der Fall, wenn wir vorschreiben, daß n_1 und n_2 sich nur in konstanten Verhältnissen verändern sollen. Wir erhalten alsdann:

$$V_{Ls} = n_1 \bar{v}_A + n_2 \bar{v}_B. \quad (6)$$

Sofern wir noch die Molzahlen n_1 und n_2 durch die Molenbrüche N_1 und N_2 ersetzen und das Volumen eines Moles der Lösung mit v_{Ls} bezeichnen, ergibt sich

$$v_{Ls} = N_1 \bar{v}_A + N_2 \bar{v}_B. \quad (6a)$$

Die Bedeutung dieser Gleichung sei näher erörtert:

1. Wenn das Molvolumen einer Lösung in Abhängigkeit vom Molenbruch gegeben ist, so lassen sich die für v_{Ls} gefundenen Werte Punkt für Punkt gemäß den Gleichungen (6) interpretieren. Diese Gleichungen bieten aber keinerlei Handhaben zu einer Vorausberechnung für andere Mischungsverhältnisse. LEWIS hat in diesem Sinne auch immer betont, daß die Einführung der partiellen molaren Größen nur eine formal beschreibende, nicht aber eine erklärende Behandlungsweise darstellt.

2. Wenn wir weiter die Frage stellen, ob die Volumina der Komponenten einer Lösung auch wirklich die den vorstehend definierten partiellen Größen entsprechenden Werte besitzen, so folgt aus der Ableitung dieser Größen, daß dies nur unter den beiden folgenden, ihrer Definition zugrunde liegenden Bedingungen der Fall sein kann:

a) Wenn die Molzahlen der Stoffe, aus denen die Lösung zusammengesetzt wird, unverändert auch in der Lösung erhalten bleiben, d. h. wenn bei der Vermischung der Stoffe weder Solvationen noch Verbindungsbildungen stattfinden.

b) Wenn alle Moleküle der Stoffe A und B in der Lösung dieselben \bar{v}_A - bzw. \bar{v}_B -Werte besitzen¹⁾.

Diese beiden Bedingungen sind aber nur dann erfüllt, wenn die Lösung den Bedingungsgleichungen (1a) und (1b) genügt. Als dann aber sind diese ganzen Betrachtungen überflüssig, weil unter diesen Bedingungen die Molvolumina der reinen Stoffe v_A^0 und v_B^0 , ihre scheinbaren Molvolumina φ_A und φ_B und ihre partiellen Molvolumina \bar{v}_A und \bar{v}_B zusammenfallen. Bei physikalischer Betrachtung

¹⁾ Die Frage, ob und inwieweit man wenigstens zu ähnlichen Ergebnissen gelangt, wenn \bar{v}_A und \bar{v}_B nur gemittelte Durchschnittswerte darstellen, sei a. a. O. erörtert.

tungsweise ergibt sich von selbst, daß Abweichungen von den Bedingungsgleichungen (1) ihre Ursache in Abweichungen von den Integrationsbedingungen a) und b) haben müssen. Sofern die Vermischungsvorgänge anderen Bedingungsgleichungen gehorchen, kann man zwar das Volumen der entstehenden Lösungen gemäß den Gleichungen (6) durch die partiellen Molvolumina darstellen; aber man übersieht auch, daß diese partiellen molaren Größen nicht die von den Stoffen tatsächlich eingenommenen wahren Molvolumina, sondern, physikalisch betrachtet, ebenso wie die KOHLRAUSCHschen φ -Werte nur „scheinbare“ Bedeutung haben.

In dem schon vorhin behandelten Fall, daß das Volumen der Lösung kleiner ist als das Volumen, das die in ihr vorhandenen Mole des Lösungsmittels im reinen Zustande einnehmen, liefert die Methode der partiellen molaren Größen gemäß ihrer Definition nur die aus dem Kurvenverlauf auch ohne weiteres ersichtliche Aussage, daß das Molvolumen der entstehenden Lösung in dem betreffenden Mischungsbereich mit Zusatz jeder der beiden Komponenten abnimmt. Über die physikalische Ursache dieser Volumenabnahme sagt die Theorie der partiellen molaren Größen nichts aus. Wenn man aus dieser Theorie aber weiter die Folgerung zieht, daß man den beiden Komponenten in der Lösung kleinere Molvolumina wie im freien Zustande zuordnen müsse, so ist dies eine zwar mathematisch zulässige, aber keineswegs eine wahrscheinliche und noch weniger notwendige Interpretation¹⁾.

Wir wollen jetzt ein konkretes Beispiel durchsprechen.

In Fig. 2a ist das Molvolumen v_{Ls} einer aus den Komponenten A und B zusammengesetzten Lösung in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis wiedergegeben, wobei vorausgesetzt ist, daß die beiden Stoffe miteinander nach der Gleichung

$$A + B = AB$$

¹⁾ In diesem Zusammenhang möchte ich hinweisen auf die nachstehende Diskussionsbemerkung von J. H. HILDEBRAND:

It may not be out of place to utter here a few words intended not in any way as a criticism of the papers under discussion but as a general caution to workers with such systems. The partial derivative of any extensive property of one component is defined as the partial molal property of that component. Its magnitude however, may depend largely on what happens to the other component. For example, when the partial molal volume of a salt in aqueous solution is negative it is mainly the change in water structure that is responsible [J. phys. Chem. 43 (1939) 285].

reagieren und daß die Massenwirkungskonstante K dieser Reaktion gleich 0,1 ist. In dem behandelten Beispiel ist $v_A^0 = 4$, $v_B^0 = 1$ und $v_{AB}^0 = 3$ gesetzt und außerdem Gleichheit der zwischenmolekularen Kräfte angenommen:

$$(A \longleftrightarrow A) = (A \longleftrightarrow B) = (A \longleftrightarrow AB) = (B \longleftrightarrow AB).$$

Auf der Abszissenachse ist der Molenbruch von B $N_2 = \frac{n_2^0}{n_1^0 + n_2^0}$ aufgetragen. n_1^0 und n_2^0 bedeuten die Anzahl der Mole von A und B , welche miteinander vermischt werden. Sofern man $n_1^0 + n_2^0 = 1$ wählt, werden die Molenbrüche identisch mit den Molzahlen. Da zwischen A und B eine Reaktion stattfindet, und n_3 -Mole AB gebildet werden, sind im Gleichgewicht nur $(n_1^0 - n_3)$ -Mole A und $(n_2^0 - n_3)$ -Mole B vorhanden, entsprechend der Gleichung:

$$\frac{(n_1^0 - n_3) \cdot (n_2^0 - n_3)}{n_3} = (n_1^0 + n_2^0) K.$$

Das gefundene Molvolumen der Lösung setzt sich also aus drei Summanden zusammen:

$$v_{Ls} = (n_1^0 - n_3) v_A^0 + (n_2^0 - n_3) v_B^0 + n_3 v_{AB}.$$

In Fig. 2a ist mit gestrichelten Kurven eingezeichnet, welcher Anteil des Molvolumens der Lösung bei dem jeweiligen Mischungsverhältnis von den noch vorhandenen Molen A und B und den gebildeten Molen AB eingenommen wird.

Diese Aufteilung können wir vornehmen, sofern uns die in der Lösung erfolgenden Vorgänge bekannt sind. Alsdann aber können wir das gefundene Molvolumen der Lösung nicht nur in die Teilvolumina der einzelnen Komponenten zerlegen, sondern wir können, sofern der Reaktionsmechanismus und die Molvolumina der reinen Stoffe A und B und der gebildeten Verbindung AB bekannt sind, den Verlauf der Volumenkurve vorausberechnen. Andererseits können wir aus einer experimentell bestimmten Volumkurve und den Molvolumina der reinen Stoffe Bestimmungsstücke gewinnen, welche unter Zuhilfenahme weiterer Daten eine rückwärtige Berechnung der in der Lösung erfolgenden Vorgänge ermöglichen, worauf wir a. a. O. noch eingehen werden.

Wir wollen jetzt dasselbe Beispiel von den Gesichtspunkten der Theorie der partiellen molaren Größen aus behandeln. Es seien die

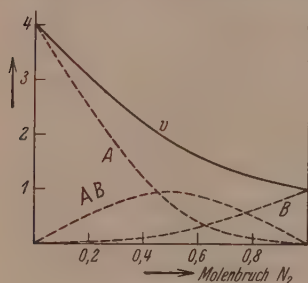


Fig. 2a.

Molvolumina der reinen Stoffe und der Verlauf der Molvolumkurve der Lösung gegeben. Aus dem Verlauf dieser Kurve können wir nach Gleichung (5) Punkt für Punkt die partiellen Molvolumina \bar{v}_A und \bar{v}_B berechnen. Die sich ergebenden Werte sind in Fig. 2b wiedergegeben. Analytisch bedeuten die für \bar{v}_A und \bar{v}_B erhaltenen Kurven einen Ersatz der Kurve des Molvolumens der Lösung durch die Kurven der Differentialquotienten nach den beiden Veränderlichen n_1^0 und n_2^0 . Das ist aber auch alles, was sich aus den Gleichungen (5) ableiten läßt. Aus einem analytischen Ansatz, wie er in der Definition der partiellen molaren Größen nach Gleichung (5) gegeben ist, läßt sich nicht mehr herausholen als hineingesteckt ist. Erst wenn wir Zusatzannahmen machen, können wir zu weiteren Ergebnissen gelangen. Wenn wir in dem Sinne von G. N. LEWIS verfahren und die Annahmen machen, daß die Anzahl Mole n_1^0 und n_2^0 der Stoffe A und B, welche mit einander zur Vermischung gelangen, auch in der Lösung erhalten bleiben, und daß allen n_1^0 -Molen A und n_2^0 -Molen B in der Lösung das gleiche partielle Molvolumen zukommt, so gelangen wir zu der Gleichung (6a) und damit zu einer Aufteilung der Molvolumkurve der Lösung in die beiden in Fig. 2b gestrichelt eingezeichneten Kurven $N_1 \bar{v}_A$ und $N_2 \bar{v}_B$. Wir sehen zugleich, daß die auf diese Weise vorgenommene Zerlegung der Molvolumenkurve eine zwar mathematisch zulässige aber keineswegs eine notwendige ist, und daß wir unter anderen Annahmen beliebig andere Zerlegungen vornehmen können. In dem behandelten Beispiel folgt zudem, daß \bar{v}_B in einem gewissen Konzentrationsbereich negative Werte annimmt, und daß die Kurve $N_1 \bar{v}_A$ zum Teil oberhalb der gemessenen Molvolumenkurve der Lösung liegt, während die $N_2 \bar{v}_B$ -Kurve in den gleichen Konzentrationsgebieten negative Werte besitzt. Derartige Ergebnisse besitzen keine reale physikalische Bedeutung. Sie ermöglichen nur eine formale Beschreibung gefundener

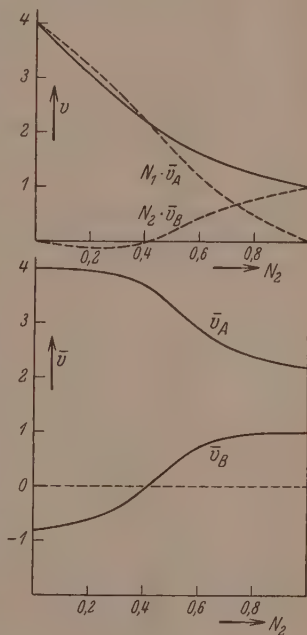


Fig. 2b.

Ergebnisse und können niemals zu einer Erklärung oder zu Ansätzen für eine Vorausberechnung der Molvolumina führen.

Die analogen Betrachtungen, welche vorstehend für die partiellen molaren Volumina durchgeführt wurden, sollen jetzt auf die partiellen molaren Energien ausgedehnt werden, und zwar unter Zugrundelegung desselben konkreten Beispiels. In Fig. 3 ist der Verlauf der molaren Energie der entstehenden Lösung in Abhängigkeit vom

Mischungsverhältnis dargestellt. Wenn die Wärmetönung der zwischen A und B stattfindenden Reaktion der Gleichung entspricht:



so ist

$$u_{Ls} = n_3 U,$$

wobei n_3 die Zahl der gebildeten Mole AB ist, welche für jedes Mischungsverhältnis durch die Massenwirkungsgleichung gegeben ist. Die Wärmetönung U für die Bildung von 1 Mol AB ist in Fig. 3 gleich 1 gesetzt. Die Energien der unverbunden bleibenden $(n_1^0 - n_3)$ -Mole A und $(n_2^0 - n_3)$ -Mole B bleiben gleich den Energien der reinen Stoffe und liefern somit keinen Beitrag zur Mischungswärme.

Die partiellen molaren Energien sind durch die Gleichungen definiert

$$\bar{u}_A = \frac{\partial U_{Ls}}{\partial n_1^0}; \quad \bar{u}_B = \frac{\partial U_{Ls}}{\partial n_2^0},$$

die sich hieraus ergebenden \bar{u}_A - und \bar{u}_B -Werte sind in Fig. 3 eingezeichnet. Unter den gleichen Voraussetzungen wie bei den partiellen molaren Volumina kann die gefundene u_{Ls} -Kurve in zwei Summanden zerlegt werden gemäß der Gleichung

$$u_{Ls} = N_1 \bar{u}_A + N_2 \bar{u}_B.$$

Die beiden Teilkurven sind in Fig. 3 gestrichelt eingezeichnet. Sie würden, falls ihnen physikalische Realität zukäme, besagen, daß z. B. beim Molenbruch $0.5 \bar{u}_A = \bar{u}_B = \frac{1}{2} u_{Ls}$ sei, d. h. daß die Hälfte der entwickelten Wärmemenge auf die A - und die andere Hälfte auf die B -Moleküle entfiel. Irgendein Grund, aus dem die Moleküle bei der

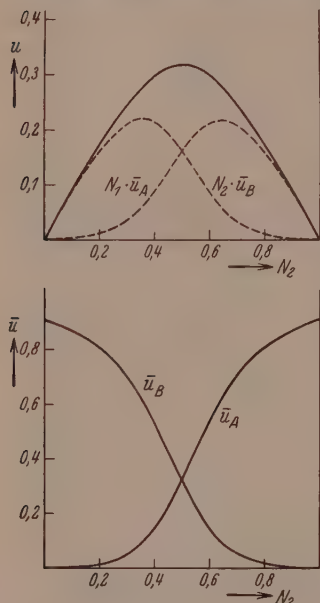


Fig. 3.

Vermischung ihren Energieinhalt ändern sollten, ist aus der Theorie der partiellen molaren Größen nicht ersichtlich, ebensowenig bietet sie eine Möglichkeit der Vorausberechnung.

Wir kommen also zu dem folgenden Ergebnis: Die von G. N. LEWIS eingeführten partiellen molaren Größen \bar{v}_A und \bar{u}_A sind definiert als die differentiellen Änderungen des Gesamtvolumens oder der Gesamtenergie einer Lösung mit der Molzahl der betreffenden Komponente. Der Schluß dagegen, daß diese Größen den wahren Volumina und den wahren Energien der gelösten Komponenten entsprechen, ist nur dann berechtigt, wenn V_{Ls} und U_{Ls} gemäß den Gleichungen (1) lineare Funktionen der Molzahlen der Komponenten sind. Alsdann aber sind \bar{v}_A und \bar{u}_A identisch mit den molaren Volumina und Energien der reinen Stoffe v_A^0 und u_A^0 . Abweichungen von dieser Linearität müssen ihre Ursachen in irgendwelchen Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten der Lösung haben, und eine quantitative Berechnung dieser Abweichungen würde eine genaue Kenntnis dieser Wechselwirkungen zur Voraussetzung haben. Die Ansicht, daß es nicht möglich sei, diese Wechselwirkungen zu erfassen, war wohl eine der Ursachen, welche G. N. LEWIS veranlaßt haben, die Theorie dieser partiellen molaren Größen zu entwickeln, um hierdurch wenigstens eine formale Beschreibung der experimentellen Ergebnisse zu ermöglichen. Ziel der Forschung muß natürlich eine Erklärung der bei der Vermischung eintretenden Volumen- und Energieänderungen sein, welche diese auf bestimmte Wechselwirkungen zwischen den gelösten Stoffen zurückführt und alsdann eine Vorausberechnung gestattet. In einer folgenden Arbeit werde ich zeigen, daß solche Vorausberechnungen auf Grund einfacher Ansätze in einer ganzen Anzahl von Fällen mit recht weitgehender Annäherung möglich sind, und daß hierdurch nicht nur die eintretenden Volumen- und Energieänderungen, sondern zugleich auch die auftretenden Dampfdruckerniedrigungen bestimmt werden können.

Greifswald, Institut für physikalische Chemie.

24. Mai 1939.

Die Kristallstruktur der Druckmodifikation des Salpeters.

Von

Tom. F. W. Barth.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 6. 39.)

KNO_3 III ist isomorph mit C_5^3 . Das Elementarrhomboeder enthält ein Molekül KNO_3 ; $a_0 = 4.365 \text{ \AA}$, $\alpha = 76^\circ 56'$ (bei 120° C); K in 000, Zentrum der flach gebauten NO_3 -Gruppe in ppp mit $p = 0.56$; siehe Fig. 1.

Die Verbindung KNO_3 ist rhombisch bei gewöhnlicher Temperatur, trigonal bei höherer Temperatur. Neben diesen Modifikationen gibt es auch eine bei höheren Drucken stabile Kristallart, die aber

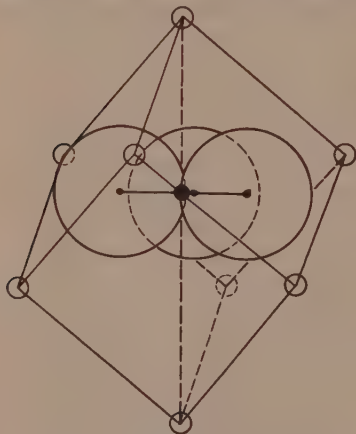


Fig. 1. Elementarrhomboeder von KNO_3 III.

durch schnelle Abkühlung der Hochtemperaturform metastabilerhalten werden kann. Sie ist von KRACEK als KNO_3 III bezeichnet worden. Vor 2 Jahren haben FINBAK und HASSEL¹⁾ die Struktur dieser Kristallart diskutiert und haben gefunden, daß sie Calcitstruktur besitzt.

In der Diskussion weisen FINBAK und HASSEL auf eine Arbeit hin, die KSANDA und ich angeblich veröffentlicht hätten. Das ist nun nicht ganz richtig; denn wir haben keine solche Arbeit zum Druck gegeben; die von FINBAK und HASSEL zitierten Daten stammen nicht aus

einer Publikation, sondern sind privaten Notizen entnommen, die ich Herrn HASSEL leihweise übergeben hatte.

An dieser Stelle finde ich mich aber jetzt veranlaßt, die erwähnten Notizen zu veröffentlichen. Leider steht mir nun keine Röntgenapparatur mehr zur Verfügung, und ich kann infolgedessen hier lediglich meine alten Beobachtungen und Berechnungen angeben:

¹⁾ CHR. FINBAK und O. HASSEL, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 75 (siehe auch S. 468).

Ausgezeichnete LAUE-Diagramme und Pulverdiagramme mit sowohl *Fe*- als *Cu*-Strahlung standen mir damals zur Verfügung. Die Berechnungen zeigten, daß $KNO_3 III$ zur ditrigonal pyramidalen Klasse (GROTH) gehört; Raumgruppe C_{3v}^5 . Die Kantenlänge des Elementar-rhomboeders ist $a_0 = 4.365 \text{ \AA}$; Rhomboederwinkel $\alpha = 76^\circ 56'$ (bei 120°). Er enthält ein Molekül KNO_3 mit *K* in 000; *N* in *ppp* mit $p = 0.56$; *O* in *uvw* \odot mit $u = 0.45$ und $v = 0.78 + 0.02$. Koordinationszahl für *K* ist 9. Abstand $K-O = 2.95 \text{ \AA}$. Auf keinem der Diagramme haben wir Punkte oder Linien gefunden, die auf eine größere Zelle hindeuten. In der nachstehenden Tabelle sind die Daten der mit Kupferstrahlung aufgenommenen Diagramme zusammengestellt und mit den Befunden von FINBAK und HASSEL verglichen.

Tabelle 1.

Pulverdiagramme von $KNO_3 III$ bei etwa 115° (Kupferstrahlung).

Indices ¹⁾	Ber. T. F. W. B. ²⁾	Beob. T. F. W. B. ³⁾	Beob. F. C. K. ⁴⁾	Beob. F. u. H. ⁵⁾	Ber. F. u. H. ⁶⁾	Indices ⁷⁾
001	0+	0	1	schw.	0.2	110
011	24.4	10	10	s.st.	16.9	211
111	3.3	2	2	schw.	0.05	222
01 $\bar{1}$	7.2	7	8	st.	17.3	1 $\bar{1}$ 0
keine	—	0	0	s.schw. +	0.001	210
11 $\bar{1}$	8.6	8	9	schw.	0.1	200
002	6.9	6	6	m.	6.7	220
012	4.8	4	4	m.	0.02	321
112	6.5	5	3		3.5	332
keine	—	0	0	s.schw.	0.002	2 $\bar{1}$ 0
0 $\bar{1}$ 2	5.5	3	1	s.schw.	0.002	2 $\bar{1}$ 1
122	5.0	3	5	s.schw.	0.01	433
1 $\bar{1}$ 2	1.3	2	2	schw.	2.4	310
220	0.4	0	0	schw.	1.3	422
222	0.4	0	0	schw.	1.1	444
2 $\bar{1}$ 1	0.5	0	0	schw.	1.0	1 $\bar{1}$ 2

¹⁾ Indices für die von mir oben angegebene Elementarzelle. ²⁾ Die von mir für die oben angegebene Struktur berechneten relativen Intensitäten. ³⁾ Von mir beobachtete Intensitäten. ⁴⁾ Von F. C. KRACEK beobachtete Intensitäten. Dr. KRACEKS und meine Beobachtungen wurden unabhängig voneinander zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Filmsätzen vorgenommen. ⁵⁾ Von FINBAK und HASSEL beobachtete Intensitäten. ⁶⁾ Die von FINBAK und HASSEL für die Calcitstruktur berechneten relativen Intensitäten (ihre Originalangaben sind mit 0.02 multipliziert). ⁷⁾ Indices für die Calcitstruktur.

FINBAK und HASSEL schreiben: „Die Feststellung eines pyramidalgebauten Nitrations würde aber für die Kristallchemie von so großer prinzipieller Bedeutung sein, daß es schwer erklärlich bleibt, daß dieser Punkt von den eben erwähnten Forschern (BARTH und KSANDA) nicht näher diskutiert wird.“ Unser Strukturvorschlag, der übrigens hier zum ersten Male publiziert wird, enthält aber gar keine Feststellung eines pyramidal gebauten Nitrations. Die NO_3 -Gruppe ist flach gebaut, und der Grund dafür, daß sie nicht im Zentrum der Zelle, sondern 6% höher gelegt ist, ist auch klar: Nur bei dieser Lage der Gruppe erhalten nämlich die K -Ionen die für sie natürliche Koordinationszahl 9.

Kristallchemisch bietet unser Strukturvorschlag keine Schwierigkeiten; augenscheinlich hat aber die Ähnlichkeit mit der $KBrO_3$ -Struktur FINBAK und HASSEL veranlaßt, eine Fragestellung, die auf einer falschen kristallchemischen Betrachtungsweise beruht, anzuwenden. Die K -Ionen neigen zur Koordinationszahl 9. Die Struktur von $KNO_3 III$ verdankt diesem Umstand ihre Entstehung und hat nichts mit einer hypothetischen Ähnlichkeit zwischen der NO_3 -Gruppe und der BrO_3 -Gruppe zu tun.

Wäre aber die von FINBAK und HASSEL vorgeschlagene Struktur richtig (Calcittypus), so würde ihr Befund einer näheren Diskussion wert sein; denn Kaliumionen in Sechser-Koordination sind meines Wissens eine kristallchemische Neuheit.

Oslo, Mineralogisk Institutt.

Juni 1939.

Autorenregister von Band 43.

- BACHER und WAGNER, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 101: Jodderivate $X \cdot CH_2 \cdot J$ 191.
- BARTH, Die Kristallstruktur der Druckmodifikation des Salpeters 448.
- BLANCK, Zur Thermochemie von Paraffinen und aliphatischen Alkoholen 153.
- CLUSIUS und WEIGAND, Nachtrag zu unserer Arbeit: Über den Dampfdruck des Xenons und über eine Beziehung von LENNARD-JONES, sowie die Konstanz des Verhältnisses T_e/T_k bei den Edelgasen 78.
- siehe GRAFE.
- COHEN und UREY, Bemerkung zu einer Arbeit von K. SCHÄFER über die thermischen Eigenschaften von Ortho- und Parawasserstoff und Ortho- und Paradeuterium 432.
- DINGLINGER siehe SCHULZ.
- DUNKEN, Vorlesungs- und Praktikumsversuche über Grenzflächenlösungen 240.
- FÖRSTER, Die gegenseitige Beeinflussung der Valenzen im Kohlenstoffatom 58.
- FREDENHAGEN und SCHULZE, Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. II. Die Bedeutung der partiellen molaren Größen in der Theorie der Lösungen 439.
- GRAFE, CLUSIUS und KRUIS, Messung und statistische Berechnung des Gleichgewichts $D_2 + H_2S \rightleftharpoons H_2 + D_2S$ 1.
- GÜNTHER, HOLM und STRUNZ, Die Struktur des festen Fluorwasserstoffes 229.
- HARMS, Über die Energieverhältnisse der $OH-OH$ -Bindung 257.
- HESS siehe SOBUE.
- HOLM siehe GÜNTHER.
- HUSEMANN siehe SCHULZ.
- KAHOVEC, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 100: Borsäure—Ester 109.
- Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 106: Stickstoffkörper. XVI: Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminen (1. Mitteilung). 364.
- KIESSIG, Untersuchungen über die Gitterstruktur der natürlichen Cellulose 79.
- siehe SOBUE.
- KOHLRAUSCH und SEKA, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 105: Stickstoffkörper. XV. Alkylierte Säureamide 355.
- KORDES, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. II. Mitteilung 119.
- Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. III. Mitteilung: Binäre und pseudobinäre Gläser ohne nennenswerte Packungseffekte 173.
- Ionenradien und periodisches System 213.
- KORTÜM, Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. II. Die Lichtabsorption aliphatischer Nitroverbindungen und Oxime 271.
- Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. III. Die Lichtabsorption der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, ihrer Ester und Salze 419.
- KRUIS siehe GRAFE.
- LEE siehe SAKURADA.

- REITZ und WAGNER, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 104: Stickstoffkörper. XIV. Säureamide, Harnstoff, Guanidinhydrochlorid 339.
- SAKURADA und LEE, Dielektrische Untersuchungen an Lösungen von Fadenmolekülen 245.
- SAUTER, Über makromolekulare Verbindungen. 216. Mitteilung: Zur Gitterbestimmung des Kautschuks 292.
- Über Beziehungen zwischen den Gittern der nativen und der Hydratcellulose. 217. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen 294.
- SCHÄFER, Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins. I. Gruppentheoretische Berechnung 409.
- SCHRÖER, Über die Darstellung der Zähigkeiten von binären Gasgemischen durch die gaskinetische Mischungsformel 103.
- SCHULZ, Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. V. Der Einfluß verschiedener Reaktionsarten auf die Polymolekularität 25.
- und DINGLINGER, Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VI. Die Verteilung der Molekulargewichte in Polymerisaten von Polystyrol 47.
- — und HUSEMANN, Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VII. Die thermische Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln 385.
- SCHULZE siehe FREDENHAGEN.
- SEKA siehe KOHLRAUSCH.
- SOBUE, KIESSIG und HESS, Das System Cellulose—Natriumhydroxyd—Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur 309.
- Zur Frage der Faserperiode von Natroncellulose I. 329.
- STRUNZ siehe GÜNTHER.
- TELTOW, Die Absorptionsspektren des Permanganat-, Chromat-, Vanadat- und Manganations in Kristallen 198.
- Das linienhafte Absorptionsspektrum des Bichromations bei 20° K 375.
- UREY siehe COHEN.
- WAGNER, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 103: Stickstoffkörper. XIII: Carbaminsäureester 333.
- siehe BACHER.
- siehe REITZ.
- WEIGAND siehe SCHULZ.
- WOLF, Über Radius, Wirkung und Beweglichkeit der polaren OH-Gruppe in Alkoholen 20.